

METHODEN ZUR HERSTELLUNG
VON KOHLENWASSERSTOFFEN
KATALYTISCHE DEFUNKTIONALISIERUNGEN
IN DER GASPHASE

von
Wolfgang Roth
aus Erlangen

1985

1985#35



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546208_0031

METHODEN ZUR HERSTELLUNG VON KOHLENWASSERSTOFFEN KATALYTISCHE DEFUNKTIONALISIERUNGEN IN DER GASPHASE

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Wolfgang Roth
aus Erlangen

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 12.12.1984

Vorsitzender der

Promotionskommission:

Professor Dr. K. Brodersen

Erstberichterstatte:

Professor Dr. P.v.R. Schleyer

Zweitberichterstatte:

Professor Dr. G. Wedler

Das Verlangen nach einem neuen Leben ist ein
Mensch, der sich selbst überwinden will.
Das ist die Aufgabe der Kunst.

Für Cordula

Das Verlangen nach einem neuen Leben ist ein
Mensch, der sich selbst überwinden will.
Das ist die Aufgabe der Kunst.

Das Verlangen nach einem neuen Leben ist ein
Mensch, der sich selbst überwinden will.
Das ist die Aufgabe der Kunst.

Das Verlangen nach einem neuen Leben ist ein
Mensch, der sich selbst überwinden will.
Das ist die Aufgabe der Kunst.

Das Verlangen nach einem neuen Leben ist ein
Mensch, der sich selbst überwinden will.
Das ist die Aufgabe der Kunst.

Das Verlangen nach einem neuen Leben ist ein
Mensch, der sich selbst überwinden will.
Das ist die Aufgabe der Kunst.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Mai 1981 bis Juni 1984 am Institut für Organische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg.

Herrn Professor Dr. P.v.R. Schleyer danke ich herzlich für die Betreuung dieser Arbeit. Sein großes Interesse, seine Anregungen und seine Kritik waren für die Durchführung der Arbeit eine außerordentliche Hilfe.

Den Angehörigen des Instituts für Organische Chemie danke ich für die Anfertigung von Spektren und C,H-Analysen.

Frau I. Thies war bei der Durchführung von GC-Analysen behilflich, die mechanische Werkstatt bei der Lösung apparativer Probleme.

Den Mitarbeitern des Arbeitskreises, insbesondere Herrn Dr. T. Clark, danke ich für vielfältige Unterstützung.

Meiner Frau C. Roth danke ich für die Reinschrift dieser Arbeit.

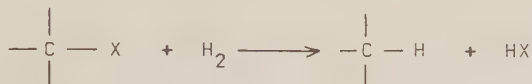
INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung und Themenstellung	1
2. Allgemeines über Katalyse und Katalysatoren ..	11
3. Untersuchungen zur Hydrogenolyse von Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen	26
3.1. Übersicht über gebräuchliche Hydrogenolyseverfahren	26
3.2. Thermodynamik hydrogenolytischer Spaltungsreaktionen	46
3.3. Hydrogenolyse von Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen an Pd/SiO_2	52
3.3.1. Alkohole	52
3.3.2. Ketone	66
3.3.3. Ether	74
3.3.4. Halogenide	80
3.3.5. Stickstoff - Verbindungen	92
3.3.6. Schwefel - Verbindungen	106
3.4. Hydrogenolyse von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen an Pd/SiO_2	115
3.4.1. Aldehyde und Acylchloride	115
3.4.2. Ester und Lactone	123
3.4.3. Carbonsäure - Anhydride	130
3.5. Hydrogenolyse funktioneller Gruppen bei niedriger Reaktionstemperatur	149

4.	Reaktionen zur Bildung von Kohlenstoff- Kohlenstoff-Bindungen	155
4.1.	Methanolyse funktioneller Gruppen	155
4.2.	Umlagerung isomerer Kohlenwasserstoffe zum thermodynamisch stabileren: Versuche zur Herstellung von Dodecahedran	179
5.	Ausblick	187
6.	Experimenteller Teil	189
7.	Zusammenfassung	199
8.	Literaturverzeichnis.....	201

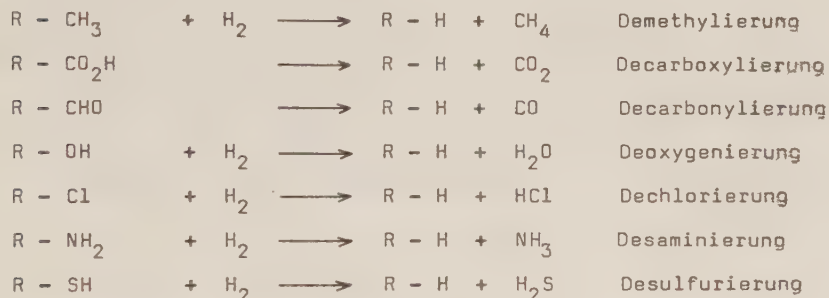
1. Einleitung und Themenstellung

Als Hydrogenolyse bezeichnet man die Spaltung einer Einfachbindung zwischen Kohlenstoff und einem anderen Atom oder einer funktionellen Gruppe und deren Ersatz durch Wasserstoff. Als Produkte solcher Reaktionen werden Kohlenwasserstoffe erhalten:



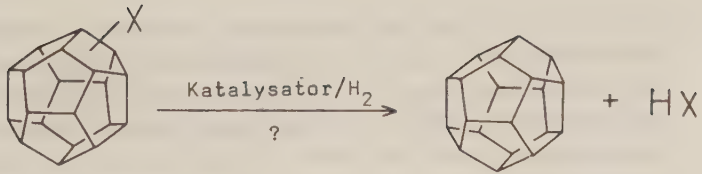
In den meisten Fällen ist X ein Heteroatom, obwohl auch Hydrogenolysereaktionen von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen bekannt sind.

Im Folgenden sind allgemeine Beispiele für Hydrogenolysereaktionen aufgeführt:



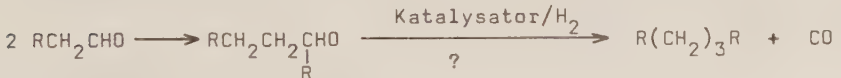
Aufbau und Umwandlung funktioneller Gruppen repräsentieren einen Großteil der wichtigsten Grundoperationen in der organischen Synthese. Von untergeordneter, aber nicht zu unterschätzender Bedeutung ist der Abbau funktioneller Gruppen zum Kohlenwasserstoff. Daher besteht an solchen Reaktionen und an zu ihrer Durchführung geeigneter Verfahren großes Interesse und zwar aus folgenden Gründen:

- 1) Die Synthese ästhetischer Kohlenwasserstoffe wie Adamantan¹⁾, Cuban²⁾, Tetrahedran³⁾, Fenestrane⁴⁾ oder Dodecahedran⁵⁾ ist eine Herausforderung an den organischen Chemiker. Am Ende eines längeren Syntheseweges werden sol-

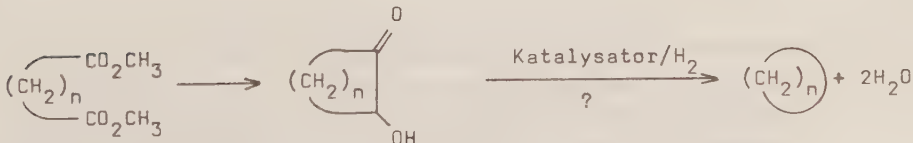


- 2) In technischem Maßstab können nur C_1 - C_5 -Alkane durch fraktionierte Destillation aus Erdöl gewonnen werden ⁶⁾. Ab n-Pentan wächst die Zahl der Isomeren rasch an. Da sich deren Siedepunkte nur wenig voneinander unterscheiden, werden höhere Alkane nur als Isomerengemisch erhalten. Zur Gewinnung reiner höherer Alkane bleiben daher nur klassische Synthesemethoden, die zu funktionalisierten Kohlenwasserstoffen führen.

Als Beispiel für Reaktionen zur C-C-Bindungs-Bildung seien stellvertretend für andere die Aldol- ⁷⁾, Dieckmann- ⁸⁾, und Acyloin- ⁹⁾ Kondensationen genannt. Defunktionalisierung von durch Aldol-Kondensation erhaltenen Produkten ermöglicht die gezielte Herstellung isomerenreiner höherer Paraffine, z.B.:

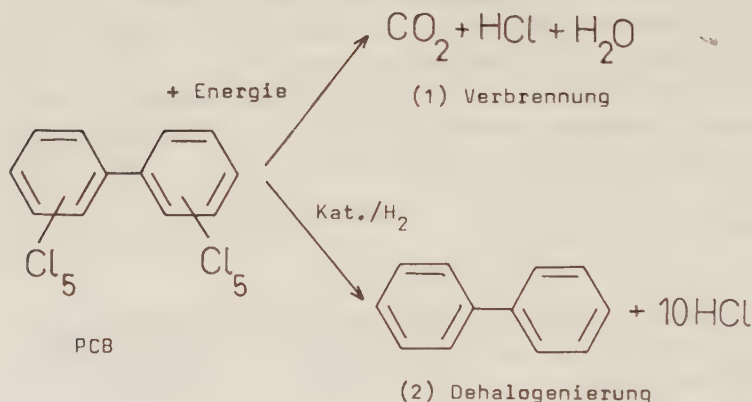


Defunktionalisierung von Acyloin- bzw. Dieckmann-Kondensationsprodukten würde zu cyclischen Kohlenwasserstoffen führen, z.B.:



- 3) Im Hinblick auf den umfangreichen Gebrauch halogenierter Kohlenwasserstoffe in der industriellen Produktion und die sich daraus ergebende Anhäufung von "Giftmüll" ist ein einfacher Prozeß der Entgiftung (d.h. Dehalogenierung) dieser Materialien zum Schutz der Biosphäre von großer aktueller Bedeutung ¹⁰⁾. Die bislang übliche Behandlung dieser Stoffe - die Verbrennung (1) - vernichtet deren synthetisches Potential und die zu ihrer Herstellung benötigten Energie ¹¹⁾. Durch ein geeignetes Verfahren könnten diese Verbindungen nach Entgiftung als Ausgangs- oder Zwischenprodukte für industrielle Prozesse zur Verfügung stehen (2). Wegen der Einsparung von Energie und Rohstoffen bietet ein solches Verfahren bedeutende wirtschaftliche Vorteile.

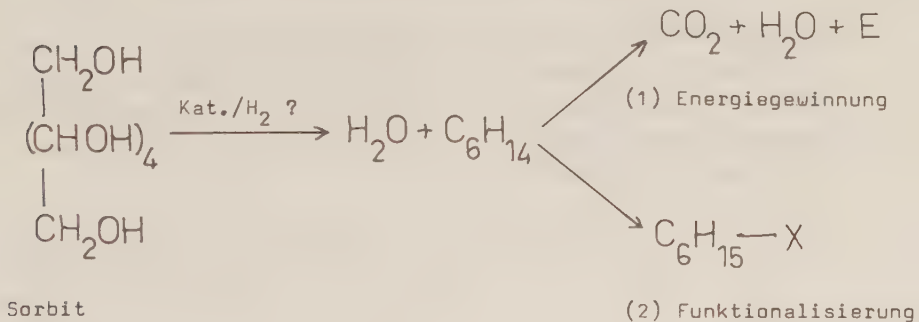
Dies ist am Beispiel des Perchlorbiphenyls (PCB) gezeigt:



- 4) Die Desulfurierung von Erdölfraktionen würde nicht nur die für Crack- und Reformingprozesse verwendeten Katalysatoren vor Desaktivierung schützen ¹²⁾, sondern auch die Emission von bei Verbrennungsprozessen gebildeten Schwefeloxiden in die Atmosphäre verhindern. Der langfristige Trend

geht zur Verarbeitung schwererer Erdölfraktionen ¹²⁾, in denen der Anteil schwefelhaltiger Verbindungen besonders groß ist. Die Entschwefelung bedeutet daher für Erdölraffinationsprozesse verfahrenstechnische und wirtschaftliche Vorteile.

- 5) Die Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Biomasse scheint momentan noch nicht interessant zu sein und wird nur in einigen Ländern mit geeigneter Anbaufläche durchgeführt. Mögliche Verteuerung sowie Auslaufen bestehender Erdöl- und Erdgasreserven machen die Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus Biomasse in Zukunft attraktiv ¹³⁾. Durch ein geeignetes Verfahren könnten aus stärke- und zuckerhaltigen Naturstoffen durch Defunktionalisierung Kohlenwasserstoffe erhalten werden, die zur Energieversorgung (1) oder, nach Funktionalisierung ¹⁴⁾, als Ausgangsmaterial für synthetische Prozesse Verwendung finden könnten (2):



Verfahren zur hydrogenolytischen Bindungsspaltung

Von verschiedenen Verfahren zur Hydrogenolyse von Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen sind nur katalytische und chemische von präparativer Bedeutung. Elektrochemische Verfahren finden in Einzelfällen Verwendung.

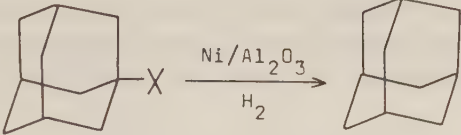
Von chemischen Verfahren gehören einige zu den Standard-Verfahren chemisch präparativen Arbeitens ¹⁵⁾. In der Regel erfordern sie mehrere Reaktionsschritte. Die Durchführung dieser Reaktionen bereitet oft Schwierigkeiten, benötigte Reagenzien sind aufwendig herzustellen und fast immer stöchiometrisch einzusetzen. Viele Verfahren liefern zudem nur geringe, oft nicht einmal reproduzierbare Ausbeuten.

Direkte katalytische in der Gasphase durchgeführte Verfahren unter Verwendung von molekularem Wasserstoff als einzigem Reagenz würden gegenüber in Lösung durchgeführten Reaktionen folgende Vorteile bieten:

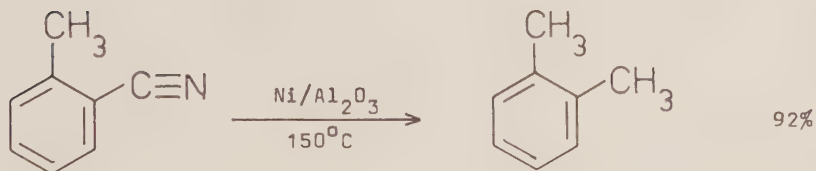
- 1) Aufwendige Reinigung von Lösungsmitteln entfällt ebenso wie
- 2) zeitraubendes und umständliches Aufarbeiten.
- 3) Da Produkte einer Gasphasenreaktion analysenrein erhalten werden, entfallen Reinigungsschritte.

In unserem Arbeitskreis konnte die Defunktionalisierung der in Tabelle 1 zusammengefaßten Adamantan-Derivate in der Gasphase in einer einfachen Strömungsapparatur in Gegenwart eines $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators und Wasserstoff als einzigem Reagenz durchgeführt werden ¹⁶⁾.

Tab. 1: Hydrogenolysereaktionen von
Adamantanderivaten an $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$
in der Gasphase

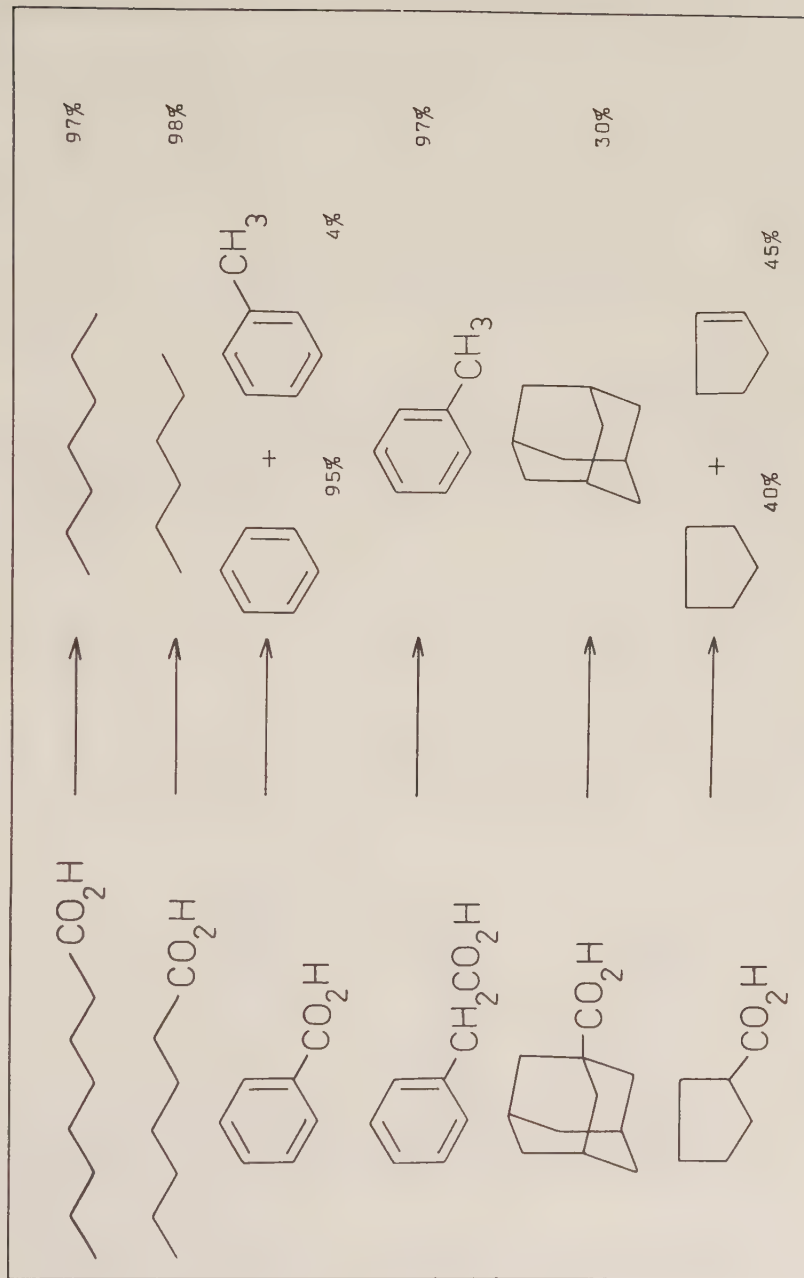
		
X	T [°C]	[%]
Br	200	97
NH ₂	240	99
OH	160	97
CH ₂ OH	200	99
CH ₂ Br	180	99

Auch die reduktive Hydrogenolyse einer Cyano- in eine Methylgruppe kann mit diesem Katalysator erfolgreich durchgeführt werden ¹⁷⁾:

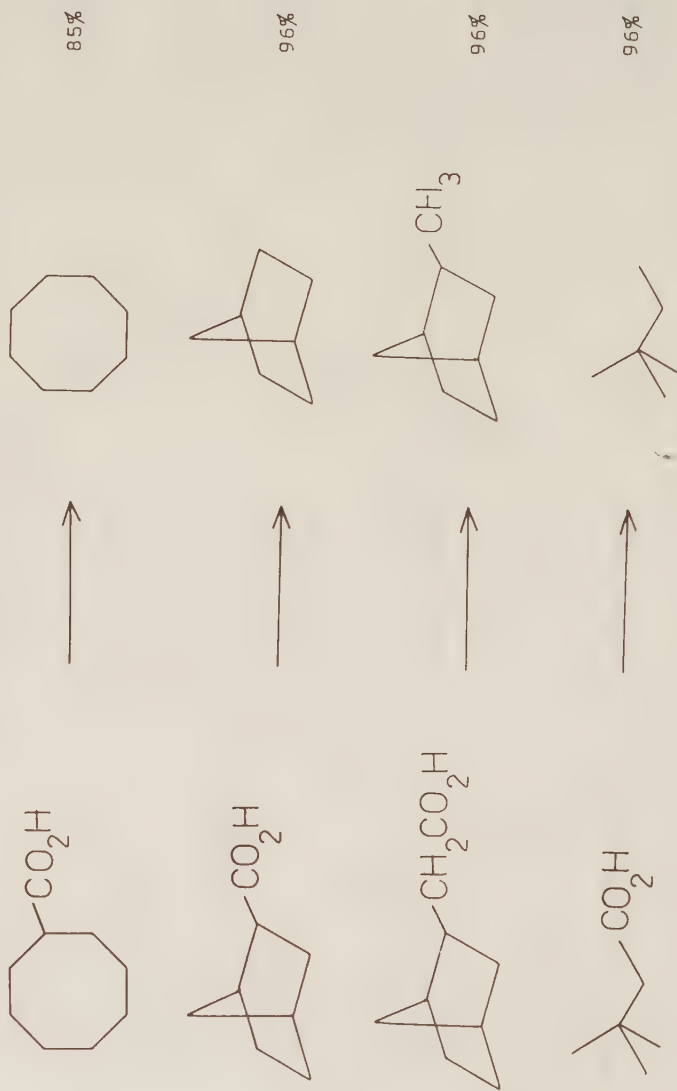


Die Deoxygenierung von Alkoholen ¹⁸⁾ und Ketonen ¹⁹⁾ zu Kohlenwasserstoffen ist mit dem $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator allgemein anwendbar. Die am selben Katalysator nur unbefriedigend verlaufende Decarboxylierung von Carbonsäuren konnte durch die Anwendung eines Pd/SiO_2 -Katalysators entscheidend verbessert und zur präparativen Herstellung von Kohlenwasserstoffen benutzt werden ²⁰⁾. Dies ist in Tabelle 2 gezeigt.

Tab. 2: Decarboxylierung von Carbonsäuren an Pd/SiO₂ in der Gasphase (330°C)



Tab. 2 (Forts.): Decarboxylierung von Carbonsäuren an Pd/SiO₂ in der Gasphase (330°C)



Grenzen der Methode

Die Grenze von in der Gasphase durchgeführten Hydrogenolyseverfahren ist durch folgende Faktoren bestimmt:

- 1) Verbindungen mit hohem Molekulargewicht haben nur geringen Dampfdruck und sind daher für Gasphasenreaktionen in der Regel ungeeignet. Falls es nicht gelingt, durch Derivatisierung leichter flüchtige Verbindungen herzustellen (z.B. Veresterung einer Carbonsäure) bedeutet dies die Grenze der Methode.
- 2) Thermisch empfindliche Verbindungen sind für Gasphasenreaktionen ungeeignet. Als unerwünschte Nebenreaktion ist neben Defunktionalisierung mit Isomerisierung oder Zersetzung zu rechnen.

2. Allgemeines über Katalyse und Katalysatoren

Von verschiedenen Methoden zur Beschleunigung einer Reaktion ist die der Katalyse die effektivste. Für die Durchführung industrieller Prozesse hat die Anwendung von Katalysatoren wirtschaftliche Bedeutung aus folgenden Gründen:

- 1) In Gegenwart von Katalysatoren verlaufen Reaktionen viele tausendmal schneller.
- 2) Katalysatoren ermöglichen die Durchführung einer Reaktion bei niedrigeren Temperaturen. Dies bedeutet Einsparung von Energie.
- 3) Da durch Wahl geeigneter Katalysatoren die Produktverteilung gesteuert werden kann, werden unerwünschte Nebenreaktionen unterdrückt. Dadurch werden Rohstoffe eingespart.
- 4) Durch Anwendung von Katalysatoren kann oft eine verbesserte Produktqualität erreicht werden.

5) Eine Vielzahl chemischer Reaktionen wird erst durch die Anwendung von Katalysatoren für synthetische Zwecke nutzbar.

Beispiele zur industriellen Anwendung von Katalysatoren sind in einer Monographie von Arpe und Weissermel zusammengefaßt ²¹⁾.

Thermodynamik der katalysierten Reaktion

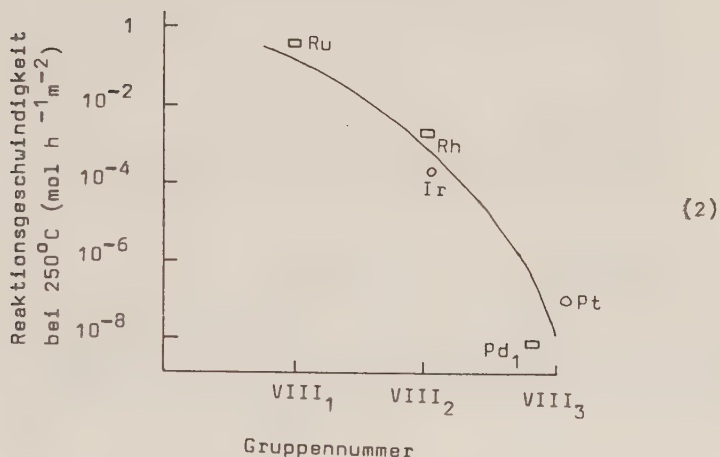
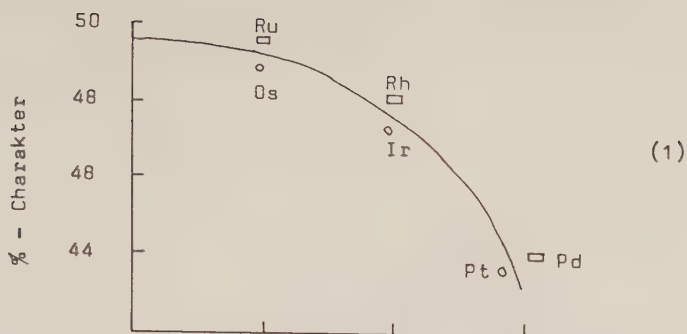
Voraussetzung für die erfolgreiche Anwendung eines Katalysators ist, daß die katalysierte Reaktion thermodynamisch begünstigt ist. Für die Änderung der freien Reaktionsenthalpie der katalysierten Reaktion muß daher gelten:

$$\Delta G < 0$$

Die thermodynamische Betrachtung einer katalysierten Reaktion muß auch die freien Bildungsenthalpien von Oberflächen-Intermediaten berücksichtigen. Während ΔG -Werte für Reaktionen aus Tabellen ²²⁾ zugänglich sind, ist dies für Oberflächen-Intermediate nicht der Fall. Als Katalysatoren scheiden alle diejenigen Materialien aus, die mit einem der Reaktionspartner Oberflächenpezies bilden, deren Bildung gegenüber der der katalysierten Reaktion thermodynamisch begünstigter ist. Die Bildung stabiler Oberflächenpezies führt in solchen Fällen zum Verlust der katalytischen Aktivität.

Elektronische Struktur einer katalytischen Oberfläche

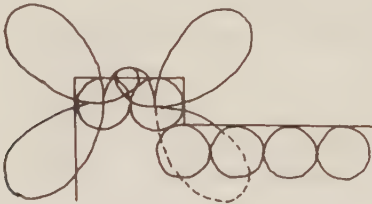
Der Zusammenhang zwischen elektronischer Eigenschaft und katalytischer Aktivität von zur Katalyse verwendeten Metallen wurde von Carter et al. untersucht ²³⁾. Demnach besteht zwischen dem d -Charakter (1) und der katalytischen Aktivität eines Metalls (2) ein direkter Zusammenhang. Dieser ist im folgenden Bild für verschiedene Edelmetalle bezüglich ihrer C-C-Hydrogenolyseaktivität für n -Heptan gezeigt ²³⁾:



Zusammenhang zwischen %d-Charakter und Stellung im Periodensystem (1) sowie zwischen C-C-Hydrogenolyseaktivität und Stellung im Periodensystem (2) ²³⁾.

Für Metalle der III Nebengruppe wurde ein %d-Charakter (δ) von etwa 20-40%, für Platin-Metalle von 44-50% ermittelt ²³⁾. Der Faktor (100- δ) gibt ein Maß für die Anzahl leerer d-Orbitale. Diese spielen eine bedeutende Rolle bei der Adsorption von Substraten.

Die elektronischen Eigenschaften von Oberflächen verschiedener Übergangsmetalle sind berechnet worden. Die Studie zeigt, daß insbesondere an Eck- und Kantenatomen eine hohe Elektronendichte mit ausgeprägter Orientierung vorhanden ist ²⁴⁾.

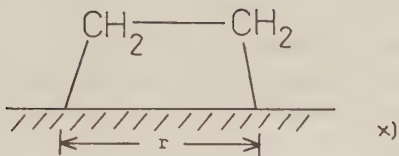


Idealisierte Darstellung der Elektronendichte an der Stufe eines Ni-Clusters ²⁴⁾

Die Orientierung der Elektronendichte an Einkristallflächen verschiedener kristallographischer Orientierung sowie ihre Wechselwirkung mit CO und H₂, insbesondere die Richtung des Elektronen-Transfers im Adsorbat-Komplex wurde von R.A. van Santen untersucht ²⁵⁾.

Geometrische Struktur einer katalytischen Oberfläche

Die Bedeutung des geometrischen Faktors für die Katalyse wurde von Cartier und Rye für die Hydrierung von Ethylen an Wolfram-Einkristallflächen untersucht. Für den Ablauf der Hydrierung wird folgender Adsorbat-Komplex postuliert ²⁶⁾:



Die Wahrscheinlichkeit seiner Bildung hängt vom Abstand r zweier Wolfram-Atome ab. Die Hydrierung verläuft nur dann schnell, wenn der Adsorbat-Komplex leicht gebildet werden kann. Da der Abstand r zweier Metallatome in Einkristallflächen verschiedener kristallographischer Orientierung verschieden ist, erfolgt die Hydrierung von Ethylen an verschiedenen Einkristallflächen des Wolframs verschieden schnell. Dies bedeutet, daß für erfolgreiche Katalyse der Abstand aktiver Zentren entscheidend sein kann. Nächste Metall-Metall-Abstände in katalytisch aktiven Microclustern sind bestimmt worden ²⁷⁾.

Strukturelle und elektronische Effekte auf die katalytische Aktivität einer Metall-Oberfläche können meist nicht streng voneinander getrennt werden. Nicht nur die Metall-Metall-Abstände in Flächen verschiedener kristallographischer Orientierung sind verschieden, sondern auch die Elektronendichten.

Einfluß der Clustergröße auf die katalytische Aktivität eines Metalls

Versuche zur Ethan-Hydrogenolyse an Ni- und Rh-Katalysatoren zeigten einen Zusammenhang zwischen katalytischer Aktivität und der Clustergröße des katalytisch aktiven Metalls: maximaler Hydrogenolyseaktivität entspricht eine optimale Cluster-

x) ////////// = Wolfram - Oberfläche

größe. Wird diese über- oder unterschritten, so zeigt sich dies durch Abnahme der Hydrogenolyseaktivität ²⁸⁾:

Effekt der Clustergröße eines Rh/SiO₂-Katalysators auf die C-C-Hydrogenolyseaktivität in Ethan ²⁸⁾.

Rh (%) / SiO ₂	Clustergröße [$\overset{0}{\text{\AA}}$]	Aktivität ^{a)}
100	2560	0.79
10	23	113.5
5	20	12.2
1	12	16.0
0.3	11	4.3
0.1	11	4.4

a) mmol C₂H₆, die pro h und m² bei 253°C hydrogenolysiert werden

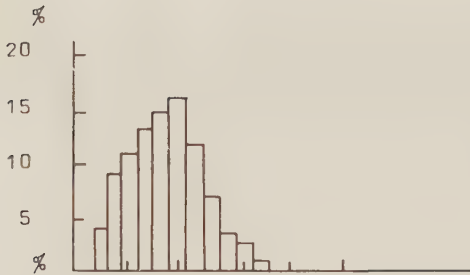
Reaktionen, in denen eine Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Clustergröße beobachtet wird, werden als "structure sensitive" oder "demanding reactions" bezeichnet. Ein Beispiel hierfür ist die Hydrogenolyse von Methylcyclopentan an Pt/Al₂O₃-Katalysatoren ²⁹⁾.

Dagegen ist bei der Hydrogenolyse von Cyclopropan keine Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Größe der Pt-Cluster auf Al₂O₃ festzustellen. Diese Reaktion wird als "structure insensitive" oder "facile" bezeichnet ³⁰⁾.

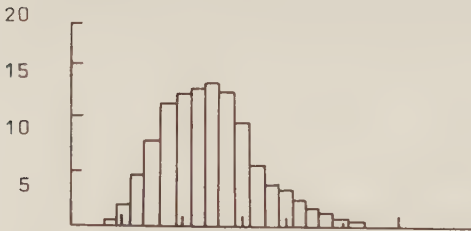
Von besonderer Bedeutung ist die Tatsache, daß die im wesentlichen vom Metallgehalt und der Reduktionsweise, insbesondere der Reduktionstemperatur, bestimmte mittlere Verteilung der Clustergröße keine Konstante ist, sondern dem Einfluß verschiedener Faktoren unterliegt.

Nach längerer Gebrauchsdauer eines Katalysators erfolgt Teilchenkoaleszenz, d.h. die Bildung größerer Cluster durch Oberflächen-Migration kleinerer Cluster. Dieser Prozeß wird als Sintern bezeichnet und erfolgt nach verschiedenen Mechanismen ³¹⁾. Änderung der Teilchengröße bedeutet Änderung der elektronischen und strukturellen Eigenschaften einer katalytischen Oberfläche, die oft zu teilweisem oder vollständigem Verlust der Aktivität führt. Im folgenden Diagramm ist die Änderung der Verteilung der mittleren Teilchengröße eines Pd/Al₂O₃-Katalysators gezeigt ³²⁾.

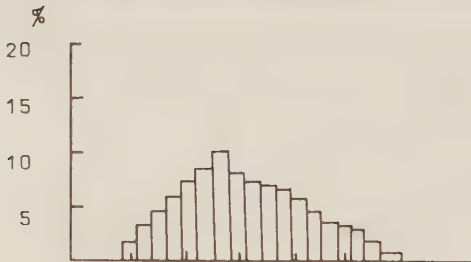
- (1) Verteilung der mittleren Teilchengröße, wie sie bei der Herstellung des Katalysators erhalten wird.
- (2-4) Änderung der Teilchengröße durch die jeweils angegebenen Bedingungen.



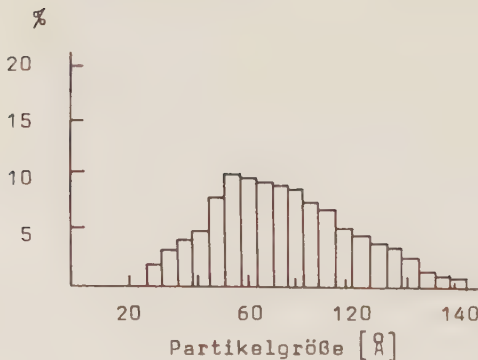
(1) ursprüngliche
Verteilung



(2) nach 1 h bei 650°C
im H₂-Strom



(3) nach 4 h bei 650°C
im H₂-Strom



(4) nach 20 h bei 650°C
im H₂-Strom

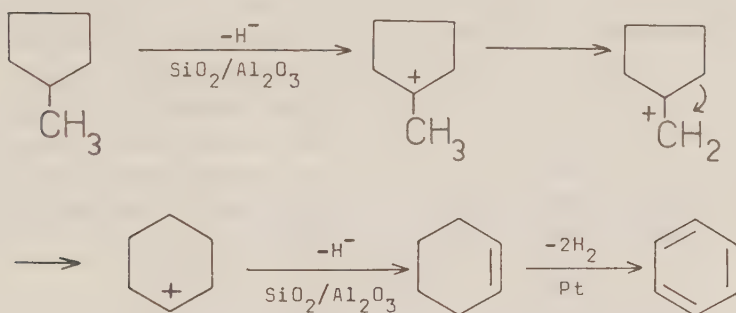
Änderung der Verteilung der mittleren Teilchengröße von
Pd-Clustern auf Al₂O₃ in Abhängigkeit der Zeitdauer im
H₂-Strom bei 650°C³²⁾.

Die Bedeutung des Trägermaterials

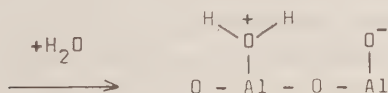
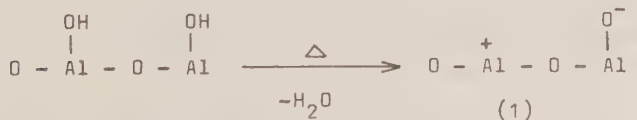
Trägermaterialien werden verwendet, um eine möglichst große aktive Oberfläche herzustellen.

Das Trägermaterial kann am Ablauf einer katalytischen Reaktion direkt beteiligt sein. Dies ist bei Crack- und Isomerisierungsprozessen der Fall ³³⁾. An Zentren hoher Oberflächen-Acidität des Trägermaterials erfolgt die Bildung von Carbeniumionen, die am Metall hydriert werden.

Dies ist an der an $\text{Pt}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ erfolgenden Isomerisierung des Methylcyclopentans zu Benzol gezeigt ³³⁾:



Die Beschaffenheit der Zentren der Oberflächen-Acidität vieler Trägermaterialien ist untersucht worden ³⁴⁾. Für eine Al_2O_3 -Oberfläche wird sie folgendermaßen beschrieben:



Bei hoher Temperatur (400°C) führt Entwässerung von Al_2O_3 zur Bildung von Lewis-Säure-Zentren (1). Adsorption von H_2O an das koordinativ ungesättigte Al^{3+} erzeugt Brønsted-Säure-Zentren. Carbeniumionen-Bildung erfolgt durch Hydrid-Abstraktion an Lewis-Säure-Zentren oder durch H^+ -Übertragung von Brønsted-Säure-Zentren.

Reaktionen, an denen das Trägermaterial am Ablauf beteiligt ist, werden "bifunktionell" bezeichnet ³³⁾.

In einigen Fällen werden Wechselwirkungen des Trägermaterials mit der Metallpartikel beobachtet. Diese betreffen insbesondere die elektronischen und damit die katalytischen Eigenschaften einer Metallpartikel. Träger-Metall-Wechselwirkungen beeinflussen Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten von Ni-Katalysatoren im CO/H_2 -System ³⁵⁾. Ähnliche Effekte werden auch an für die Methanol-Synthese verwendeten Pd-Katalysatoren beobachtet ³⁶⁾. Iridium zeigt auf Al_2O_3 , SiO_2 , MgO und ZrO_2 keine Wechselwirkung mit dem Trägermaterial, auf TiO_2 , V_2O_3 , Nb_2O_3 oder Ta_2O_5 dagegen starke ³⁷⁾. Diese werden als SMSI (strong metal support interaction) bezeichnet. Ein Ir/TiO_2 -Katalysator zeigt auf Grund der starken Metall-Träger-Wechselwirkungen keine katalytische Aktivität mehr im System H_2/CO ³⁷⁾.

Charakterisierung eines Pd/SiO_2 -Katalysators

Im Vordergrund der Arbeit steht die präparative Anwendung eines Pd/SiO_2 -Katalysators. Die genaue Untersuchung seiner Oberflächenstruktur muß der Methodik der physikalischen Chemie vorbehalten bleiben.

Wegen des ausgezeichneten Adsorptionsvermögens vieler Edelmetalle für Wasserstoff bleibt es unklar, ob das Metall selbst oder eine Metall-Hydridphase katalytisch aktiv ist.

R.K. Nandi et al. ³⁸⁾ entwickelten eine Apparatur, mit der ein Pd/SiO_2 -Katalysator während (in situ) der Reduktion mit Wasserstoff durch Röntgenbeugung untersucht werden konnte. Im Laufe der Reduktion im H_2 -Strom erfolgt vollständige Um-

wandlung der Palladium-Partikel zu Palladium-Hydrid. Diese Hydrid-Bildung erfolgt umso leichter, je kleiner die Palladium-Partikel sind; sie ist vollständig reversibel: im He-Strom wird selbst bei 0°C Pd zurückgebildet.

Beim Überleiten eines Methylcyclopropan/Wasserstoffgemischs über Pd/SiO₂ erfolgt Bildung einer Palladium-Hydrid-Phase der Zusammensetzung PdH_{0,7}³⁸⁾.

Besonderes Interesse galt beim selbst hergestellten und verwendeten Pd/SiO₂-Katalysator der Verteilung des Palladiums: bildete es mikrokristalline Partikel, größere Cluster oder überzog es die SiO₂-Oberfläche als Film. Zur Beantwortung dieser Frage wurde eine Elektronenmikroskop-Aufnahme angefertigt x).

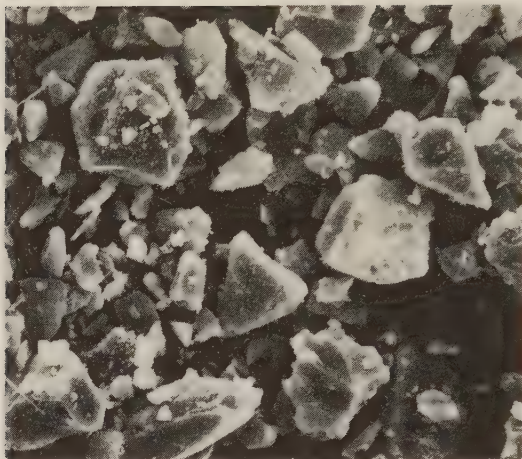
Elektronenmikroskop - Aufnahme eines Pd/SiO₂ - Katalysators

Die elektronenmikroskopische Aufnahme zeigt, daß Palladium-Cluster der verschiedensten Größen gebildet werden. Mit EDAX (electron diffraction analysis of X-Rays) können diese eindeutig als Palladium identifiziert werden, ebenso wie Silicium des Trägermaterials an palladiumfreien Stellen.

Die Aufnahmen 1 und 2 zeigen den Pd/SiO₂-Katalysator in 600-facher bzw. 1500-facher Vergrößerung.

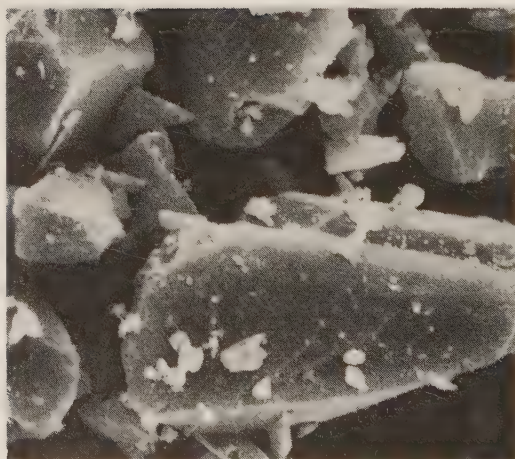
Die Aufnahmen 3 und 4 zeigen das Röntgenspektrum des Siliciums bzw. Palladiums³⁹⁾. Wegen der großen Eindringtiefe des Röntgenstrahls ist neben der Röntgenstrahlung des Palladiums auch die des darunter befindlichen Siliciums des Trägermaterials zu sehen.

x) Die Aufnahmen wurden freundlicherweise von Frau Schuster, Institut für Werkstoffwissenschaften III, angefertigt.



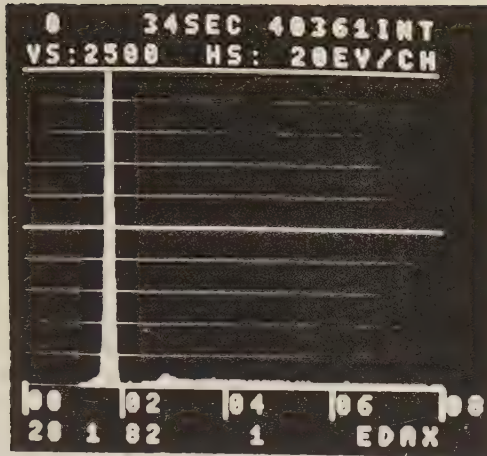
33.2 μm 1

600-fache Vergrößerung



13.3 μm 2

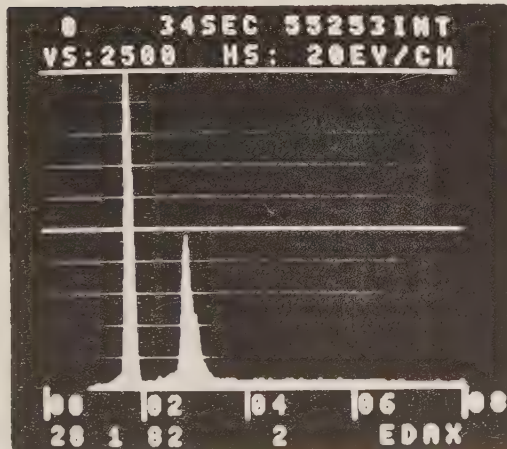
1500-fache Vergrößerung



3

Röntgenspektrum des Siliciums

$K\alpha$ 1.739 KeV



4

Röntgenspektrum des Palladiums
(und Siliciums)

$L\alpha_1$ 2.838 KeV

Da Palladium-Cluster neben palladiumfreien SiO_2 -Zonen vorhanden sind, muß bei der Durchführung von Reaktionen, insbesondere bei mechanistischen Überlegungen der bifunktionelle Charakter (s.S. 20) des Pd/SiO_2 -Katalysators berücksichtigt werden. Möglicherweise verlaufen nicht alle Elementarprozesse der katalysierten Reaktion am Palladium ab, sondern auch an SiO_2 .

Nach längerer Gebrauchsdauer (etwa 8-10 Versuche) läßt sich ein Aktivitätsverlust eines zur Decarboxylierung von n-Heptylsäure verwendeten Pd/SiO_2 -Katalysators feststellen. Möglicherweise führt sogenannte coke-formation ⁴⁰⁾ zur Desaktivierung. Hierbei erfolgt eine im Vergleich zur Hydrierung schnelle Dehydrierung von CH_n -Oberflächenspezies ($n = 1,2,3$), die schließlich zur Abscheidung von Kohlenstoff führt.

Nachstehend sind die durch qualitative Analyse ermittelten C-Gehalte eines aktiven, unbenutzten (1) sowie eines inaktiven (2) Pd/SiO_2 -Katalysators gezeigt:

- | | |
|------------------|---------|
| (1) aktiv: | 0.36% C |
| (2) inaktiv: | 1.46% C |
| (3) reaktiviert: | 0.95% C |

Der hohe C-Gehalt des inaktiven Katalysators sollte ein Hinweis auf coke-formation sein. Die Abscheidung von Kohlenstoff könnte zu elektronischen und strukturellen Veränderungen der katalytischen Oberfläche führen, die für den Aktivitätsverlust verantwortlich ist. Auch die Bildung von Palladium-Carbid-Phasen ⁴¹⁾ ist denkbar.

Aktivitätsverlust infolge Veränderungen der Oberfläche durch Sinterprozesse (S. 17) ist nicht auszuschließen. Die zu ihrem Nachweis erforderlichen Untersuchungen konnten nicht durchgeführt werden.

Die Reaktivierung eines inaktiven Pd/SiO_2 -Katalysators gelingt durch 2-3 maliges Abrauchen mit konz. HNO_3 . Hierbei wird Pal-

ladium zu $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ und auf Palladium abgeschiedener Kohlenstoff zu CO_2 oxidiert. Der so erhaltene Rohkatalysator wird wie üblich im Wasserstoffstrom (S. 195) reduziert.

Zwar erreicht der C-Gehalt eines reaktivierten Katalysators (3) nicht mehr den Wert eines frisch reduzierten aktiven Katalysators (1), doch genügt die Verringerung des C-Gehalts, um die C-C-Hydrogenolyseaktivität wiederherzustellen. n-Heptylsäure wird vollständig und selektiv zu n-Hexan decarboxyliert.

Der Einfluß von als Katalysatorgiften bekannten Substanzen wie HCl , H_2S und NH_3 wird in den entsprechenden Kapiteln behandelt.

Da der Pd/SiO_2 -Katalysator nicht pyrophor ist, sind Handhabung und Aufbewahrung problemlos.

3. Untersuchungen zur Hydrogenolyse von Kohlenstoff- Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen

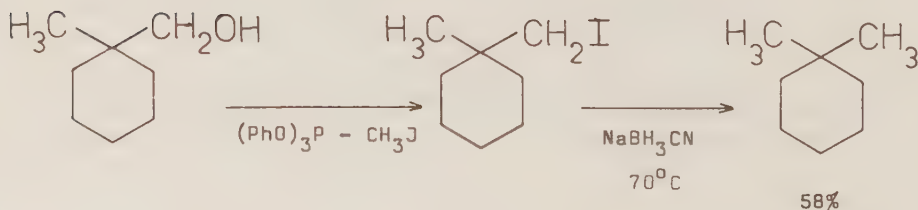
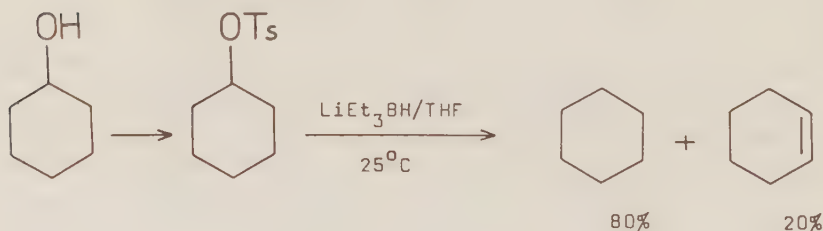
Zunächst soll ein Überblick gegeben werden über für verschiedene funktionelle Gruppen typische Hydrogenolyseverfahren.

3.1. Übersicht über gebräuchliche Hydrogenolyseverfahren

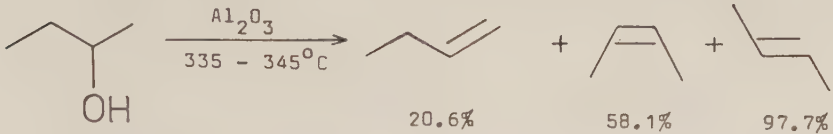
1) Alkohole

Die direkte katalytische Deoxygenierung eines Alkohols erfordert drastische Reaktionsbedingungen ⁴²⁾. Nur die Umwandlung von Benzyl- und Allylalkoholen kann unter milden Bedingungen durchgeführt werden ⁴²⁾.

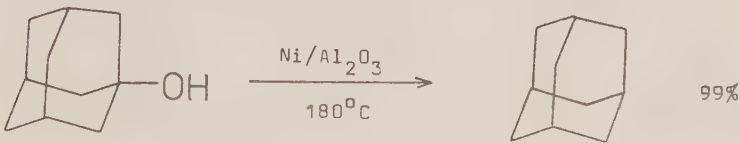
Zur Umwandlung eines Alkohols in den entsprechenden Kohlenwasserstoff ist i.a. die Überführung der OH-Gruppe in eine geeignetere Abgangsgruppe erforderlich, z.B. in ein Sulfo⁻nat ⁴³⁾ oder ein Halogenid ⁴⁴⁾:



Die katalytische Gasphasen-Dehydratisierung von Alkoholen an Al_2O_3 , SiO_2 , ThO_2 , TiO_2 wird zur Herstellung von Olefinen angewendet ⁴⁵⁾:



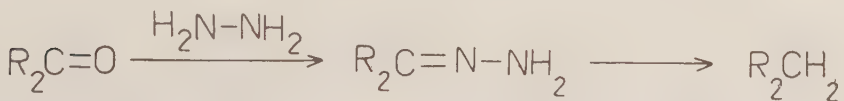
Die direkte katalytische Deoxygenierung von Alkoholen an einem $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator in der Gasphase ist von präparativer Bedeutung. 1-Adamantanol wird in hoher Ausbeute zu Adamantan deoxygeniert ¹⁸⁾:



2) Ketone

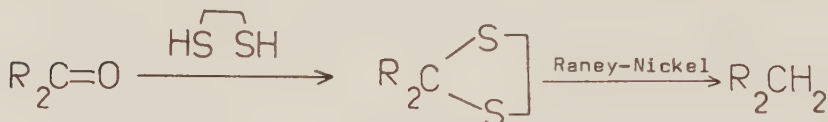
Die Umwandlung der Keto- in eine Methylengruppe gehört zu den Standardverfahren präparativ chemischen Arbeitens. Die direkte Deoxygenierung nach Clemmensen ⁴⁶⁾ (Zn/Hg ; HCl) erweist sich für nicht aktivierte Ketone als ungenügend bezüglich der Ausbeuten und Reaktionszeiten.

Nach Wolff-Kishner ⁴⁷⁾ werden intermediär gebildete Hydrazone zu Kohlenwasserstoffen reduziert:

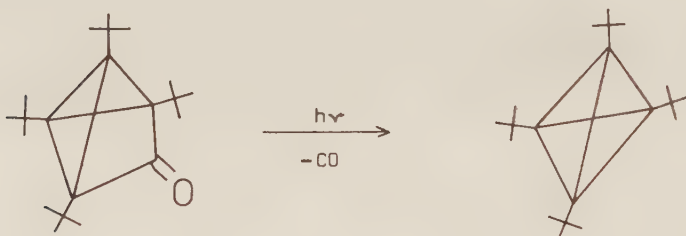


Ein Ein-Stufenprozeß erfordert aufwendige Reagenzien, z.B. Triethylsilan mit Trifluorboran ⁴⁸⁾.

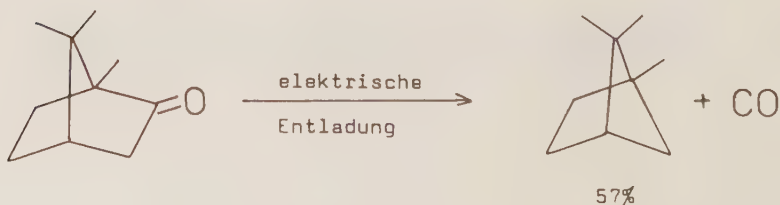
Eine wichtige Methode zur Überführung der Keto- in die Methylengruppe ist die Hydrogenolyse von Thioketalen an Raney-Nickel ⁴⁹⁾:



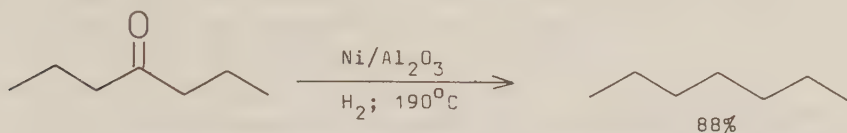
Durch photochemische Decarbonylierung des tricyclischen Ketons wurde Tetra-t-Butyltetrahedran hergestellt ⁵⁰⁾.



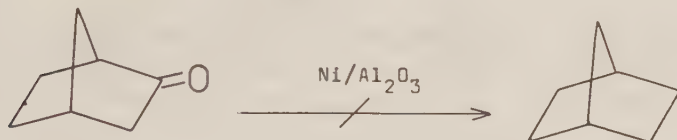
Im Plasma-Zustand, erzeugt durch stille elektrische Entladung, Bogen-Entladung oder elektronenstrahl-induzierte Bogen-Entladung, werden Ketone radikalisch decarbonyliert. Aus cyclischen Ketonen werden unter gleichzeitiger Ringverengung interessante cyclische Kohlenwasserstoffe erhalten ⁵¹⁾.



In Gegenwart von molekularem Wasserstoff erfolgt am $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kontakt in der Gasphase die direkte Deoxygenierung von Ketonen zu Kohlenwasserstoffen, z.B. 4-Heptanon zu n-Heptan unter milden Bedingungen ¹⁹⁾:

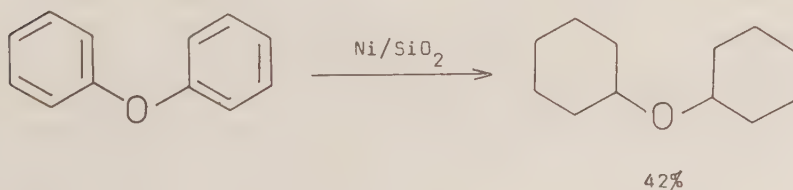


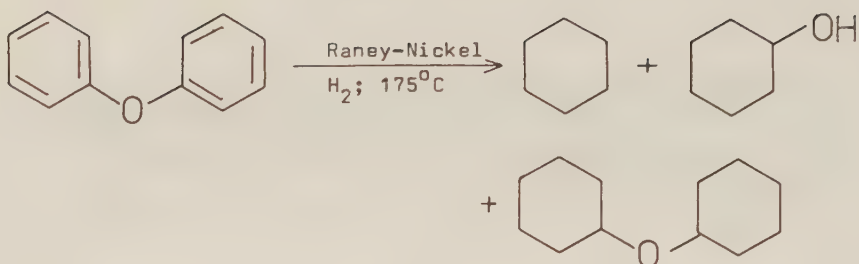
Einige Ketone erweisen sich am selben Katalysator als stabil. So wird z.B. Norbornanon unverändert zurückerhalten ¹⁹⁾:



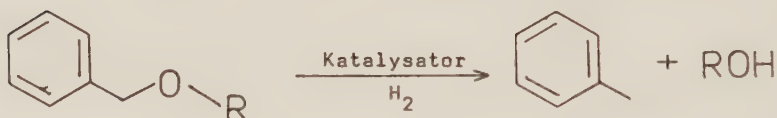
3) Ether

Aliphatische Ether werden in Gegenwart von Ni-Katalysatoren selbst bei hohen Temperaturen und Wasserstoffdrücken (200°C ; 100 - 150 atm) nicht angegriffen ⁴²⁾. Alkylphenylether werden unter diesen Bedingungen zum größten Teil ohne Spaltung hydriert. Raney-Nickel ist dafür ein geeigneterer Katalysator als Ni/SiO_2 ⁵²⁾. Diphenylether liefert bei 175°C mit Raney-Nickel unter primärer Hydrogenolyse Cyclohexan und Cyclohexanol neben wenig Dicyclohexylether, während mit Ni/SiO_2 Dicyclohexylether entsteht ⁵²⁾:





Alkylbenzylether werden von Platinmetall-Katalysatoren schon unter milderer Bedingungen zu Toluol und Alkoholen gespalten ⁵³⁾:



Von cyclischen Ethern werden nur 1,2-Epoxyde an Pt- oder Pd-Katalysatoren unter milden Bedingungen gespalten. Mit zunehmender Ringgröße wird die Spaltung schwerer. Die katalytische Hydrierung von Tetrahydrofuran liefert in 20%-iger Ausbeute Butanol neben Butan und CO ⁵⁴⁾:



4) Halogenide

Die Hydrogenolyse der Kohlenstoff-Halogen-Bindung ist eine gebräuchliche Labormethode zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus organischen Halogen-Verbindungen ⁵⁵⁾. Mit Ausnahme der Kohlenstoff-Fluor-Bindung verlaufen die Spaltungen der anderen Kohlenstoff-Halogen-Bindungen i.a. leicht und unter milden Bedingungen. Die Leichtigkeit der Spaltung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung erfolgt in dieser Reihenfolge ⁵⁵⁾:



Für die Leichtigkeit der Abspaltung spielt auch die Struktur der Halogenverbindung eine Rolle. So wird Halogen aus tertiärer Position leichter abgespalten als aus sekundärer, und aus dieser leichter als aus primärer ⁵⁵⁾.

Allylische und vinylische Halogenverbindungen sind leichter zu reduzieren als aliphatische ⁵⁵⁾.

Bei der Reduktion organischer Halogenverbindungen mit komplexen Metall-Hydriden hat sich $LiAlH_4$ bewährt ⁵⁶⁾:



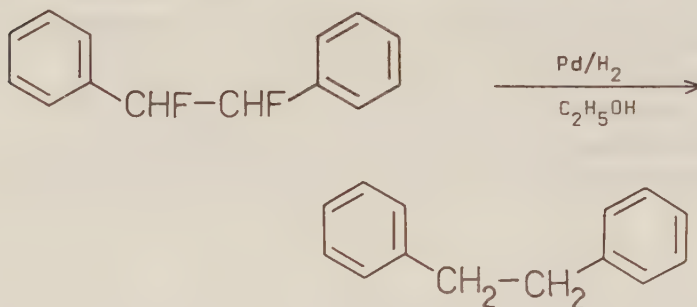
Zur Reduktion mit metallauflösenden Reaktionen findet Natrium Verwendung ⁵⁷⁾.

Bei der katalytischen Reduktion organischer Halogen-Verbindungen sind Pd/C - oder $Pd/CaCO_3$ -Katalysatoren entsprechenden Pt -Katalysatoren überlegen ⁵⁸⁾.

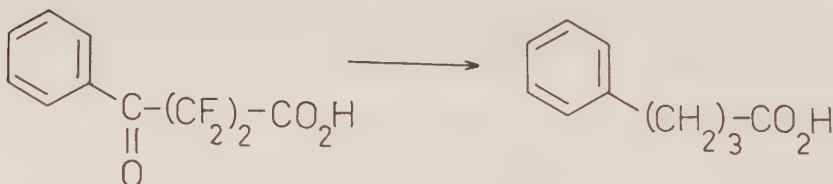
Um den vergiftenden Effekt der Halogenatome ausgleichen zu können, muß der Palladium-Katalysator in großer Menge verwendet werden (10-25 Gew. % des Substrats).

Die Spaltung der Kohlenstoff-Fluor-Bindung ist von besonderem Interesse. Mit 108 kcal/mol ist sie eine der stärksten Bindungen in der organischen Chemie. Da sie den meisten Reaktions-

bedingungen standhält, sind Beispiele zur Spaltung der Kohlenstoff-Fluor-Bindung selten. Lediglich bei der Hydrierung einiger aromatischer Fluor-Derivate ist sie beobachtet worden ⁵⁹⁾:



Vereinzelt wird die Abspaltung von Fluor auch bei der Reduktion mit Na ⁶⁰⁾, Zn ⁶¹⁾ oder LiAlH₄ ⁶²⁾ beobachtet. Aktivierende Gruppen erleichtern die Abspaltung von Fluor ⁶³⁾:

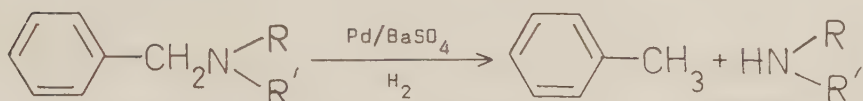


Unter Clemensen-Bedingungen wird die Tetrafluorketocarbonsäure quantitativ zu 4-Phenylbuttersäure defluoriert ⁶³⁾.

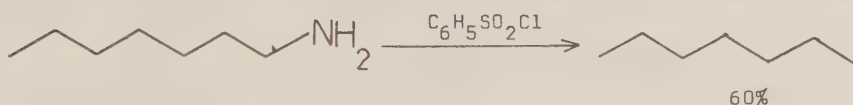
5) Stickstoff - Verbindungen

Die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung in primären Aminen erweist sich gegenüber Reduktionsmitteln als sehr stabil. Bei der Kernhydrierung aromatischer Amine wird, insbesondere bei höheren Temperaturen, die Abspaltung der Aminogruppe beobachtet. Die reduktive C-N-Bindungsspaltung tertiärer Amine mit

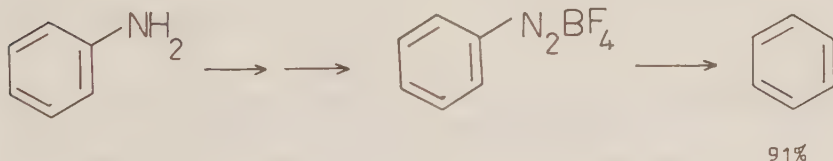
einer N-Benzylgruppe erfolgt leicht und führt in Gegenwart von Wasserstoff mit PdO- oder Pd/BaSO₄-Katalysatoren zu sekundären Aminen und Toluol ⁴²⁾:



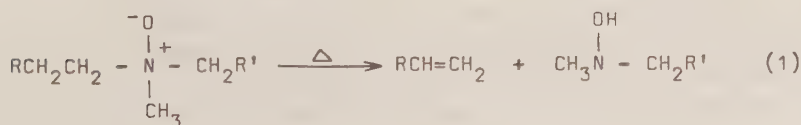
Im Gegensatz zur direkten Spaltung der C-N-Bindung in Aminen erfolgt die indirekte wesentlich leichter. Hierzu werden Amine in das Sulfonamid überführt, das zum entsprechenden Kohlenwasserstoff reduziert wird ⁶⁴⁾:

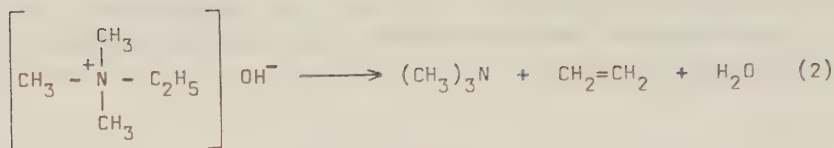


Aromatische Amine werden durch Zersetzung der entsprechenden Diazonium-Tetrafluorborate in Aromaten überführt ⁶⁵⁾:



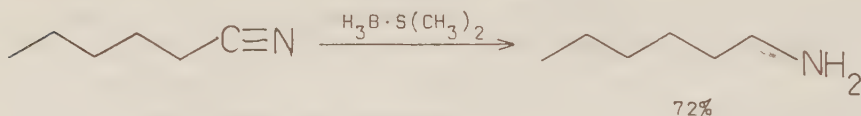
Reaktionen mit präparativer Bedeutung zur Herstellung von Olefinen sind die Cope ⁶⁶⁾- und Hofmann-Eliminierung ⁶⁷⁾ von Aminoxyden (1) bzw. quartären Ammoniumsalzen (2):



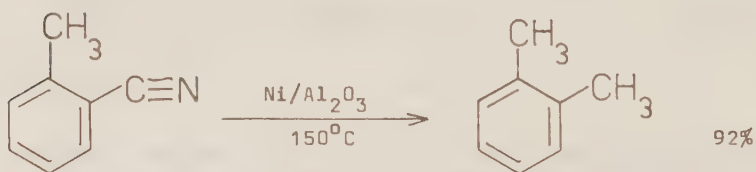


Beide Reaktionen haben Bedeutung zur Strukturaufklärung von Naturstoffen erlangt.

Zur Reduktion aliphatischer und aromatischer Nitrile zu Aminen wird gewöhnlich Raney-Nickel verwendet ⁴²⁾. Rhodium-Katalysatoren können nur in wenigen Fällen erfolgreich eingesetzt werden ⁴²⁾. Die Reduktion mit Boran-Dimethylsulfid ⁶⁸⁾ erfordert stöchiometrische Mengen an Reagenz:



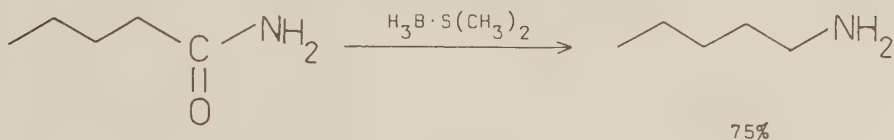
Die katalytische Gasphasen-Desaminierung von o-Toluolnitril an $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ führt zu o-Xylol ¹⁷⁾:



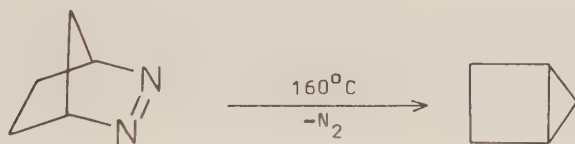
Die Reduktion aromatischer Nitroverbindungen ist eine der am leichtesten durchzuführenden Reduktionen in der organischen Chemie. Die Herstellung von Aminen aus Nitroverbindungen erfolgt schon bei Raumtemperatur an Rh , Pd , Pt -Trägerkatalysatoren oder Raney-Nickel in Gegenwart von Wasserstoff ⁴²⁾. Als Wasserstoffquelle können auch NaBH_4 ⁶⁹⁾ oder Hydrazin ⁷⁰⁾ in

Gegenwart eines Hydrierkatalysators verwendet werden.

Zur Reduktion primärer Amide zu Aminen wird Boran-Dimethylsulfid in stöchiometrischer Menge benötigt ⁷¹⁾:

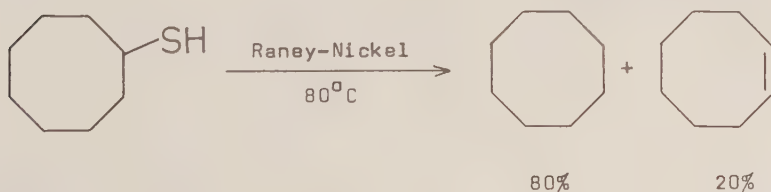


Die Thermolyse von Diaza-Verbindungen hat präparative Bedeutung zur Herstellung bicyclischer Kohlenwasserstoffe. Durch Erhitzen von 2,3-Diaza-bicyclo[2.2.1]hept-(2)en entsteht unter N_2 -Abspaltung Bicyclo[2.1.0]pentan ⁷²⁾:

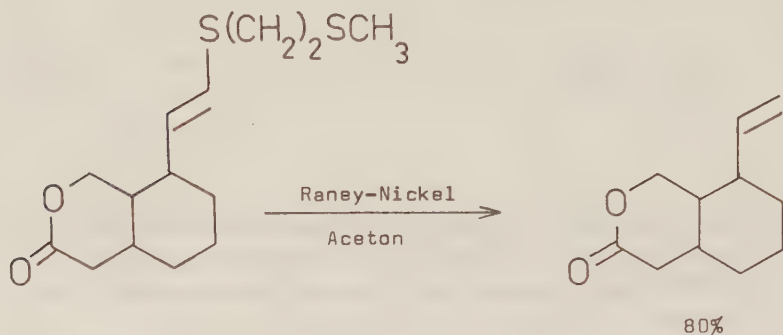


6) S - Verbindungen

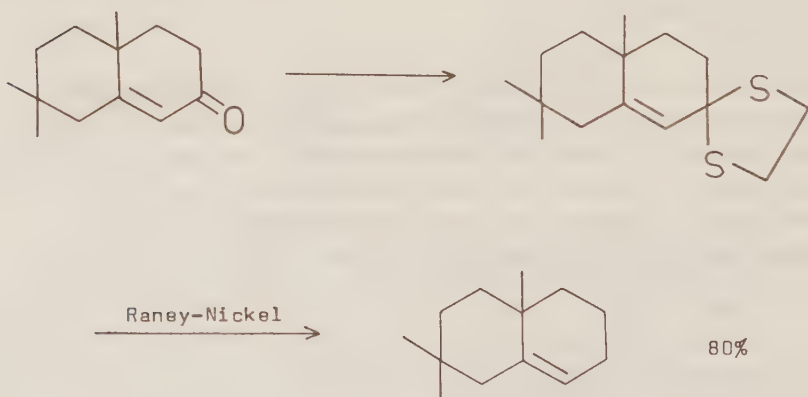
Die nicht-katalytische Desulfurierung ist in der organischen Synthese eine häufig angewandte Reaktion. Mit Natrium in flüssigem Ammoniak ⁷³⁾ oder mit Hydrid-Donatoren und dem System $\text{LiAlH}_4/\text{CuCl}_2$ ⁷⁴⁾ werden sehr gute Ausbeuten erhalten. Das bei weitem gebräuchlichste Reagenz ist Raney-Nickel ⁷⁵⁾. Cyclooctylmercaptan wird in Gegenwart von Raney-Nickel zu Cyclooctan und Cycloocten desulfuriert:



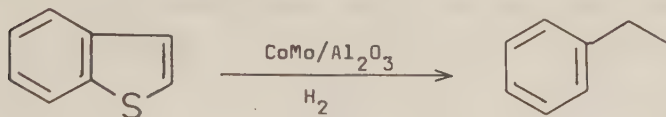
Mit Raney-Nickel wird in polyfunktionellen Verbindungen unter milden Bedingungen Schwefel selektiv durch Wasserstoff ersetzt ⁷⁶⁾:



Die Desulfurierung von Thioketalen mit Raney-Nickel hat präparative Bedeutung. Dies ist eine ausgezeichnete und häufig angewandte Methode zur Umwandlung der Ketofunktion in eine Methylengruppe ⁷⁷⁾:

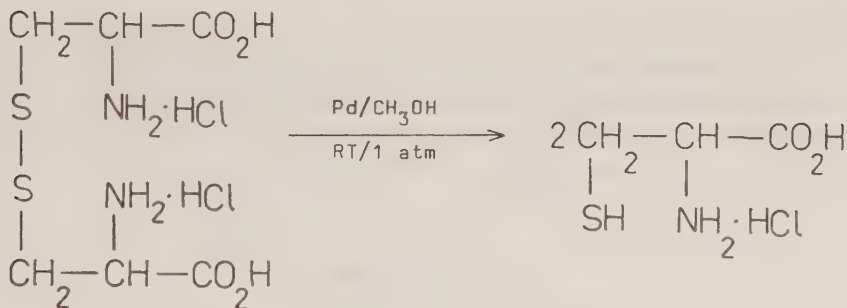


Zur Desulfurierung schwefelhaltiger Heterocyclen zeigt sich ein Co/Mo/Al₂O₃-Katalysator als vorteilhaft ⁷⁸⁾:

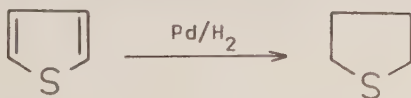


Als Nachteil des Raney-Nickels erweist sich seine durch Sulfidbildung verursachte Desaktivierung. Um brauchbare Ausbeuten und Reaktionszeiten zu ermöglichen, muß dieses Reagenz in großem Überschuß eingesetzt werden (z.B. 1g Substanz und 10 - 20g Raney-Nickel). Dies führt i.a. zu Problemen bei der Produktisolierung, so daß Raney-Nickel nur in kleinen Ansätzen verwendet wird.

An Palladium-Katalysatoren wird keine Hydrogenolyse der Kohlenstoff-Schwefel-Bindung beobachtet. So wird zwar die Disulfidbindung in Methyl-Cystin gespalten, nicht aber die Kohlenstoff-Schwefel-Bindung des gebildeten Thiols ⁷⁹⁾:

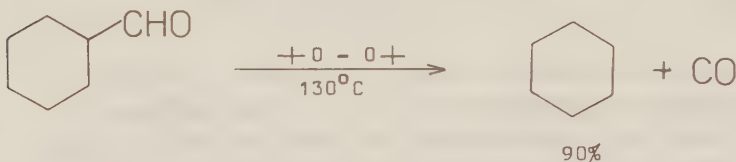


Auch die Hydrierung des Thiophens zu Tetrahydrothiophen erfolgt ohne Hydrogenolyse einer Kohlenstoff-Schwefel-Bindung ⁸⁰⁾:

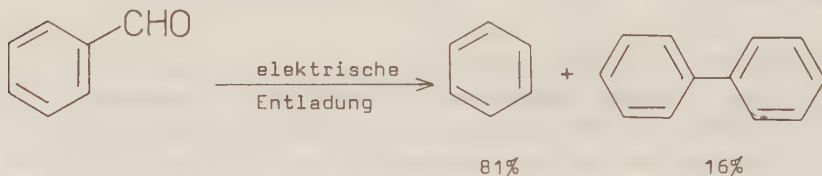


7) Aldehyde und Acylchloride

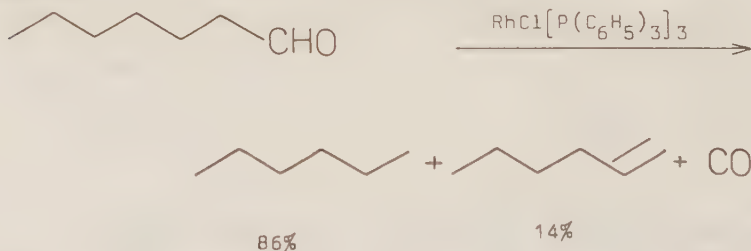
In Gegenwart von Radikalquellen, wie Di-t-butylperoxid decarbonylieren Aldehyde. So wird aus Cyclohexanal Cyclohexan erhalten ⁸¹⁾:



Unter Plasma-Bedingungen (elektrische Entladungen) werden Aldehyde radikalisch decarbonyliert ⁵¹⁾:

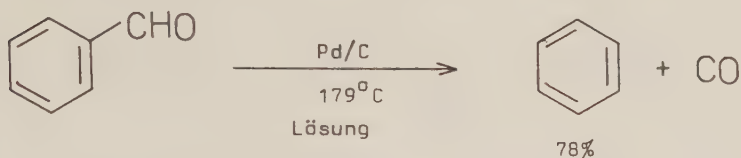


Chloro-tris[triphenylphosphin] rhodium ist zur homogen katalysierten Decarbonylierung unter milden Bedingungen geeignet ⁸²⁾. Als Reaktionsprodukte werden Olefine und Kohlenwasserstoffe erhalten:

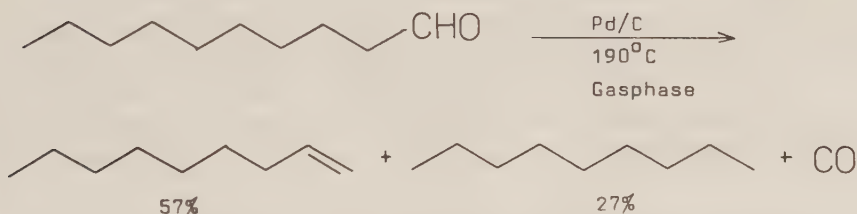


Ebenso wie Rhodium- muß auch der entsprechende Ruthenium-komplex stöchiometrisch eingesetzt werden ⁸³⁾.

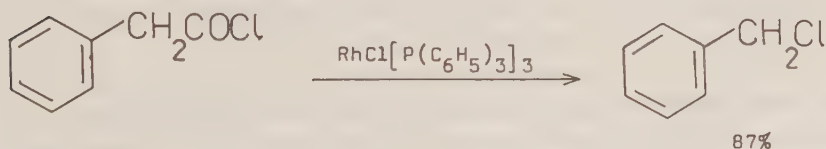
Die Pd-katalysierte Decarbonylierung von Aldehyden in Lösung kann nur für aromatische Aldehyde erfolgreich angewendet werden ⁸⁴⁾:



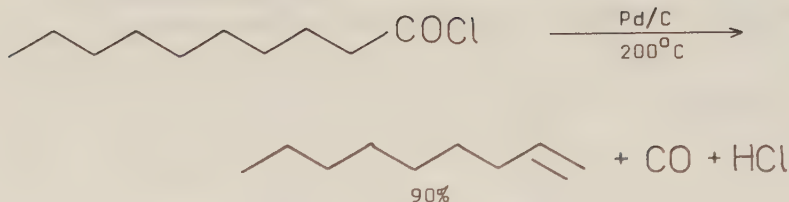
Die Decarbonylierung aliphatischer Aldehyde gelingt an Pd/C in der Gasphase. Bei der Decarbonylierung von n-Decanal wird Nonen und Nonan erhalten ⁸⁵⁾:



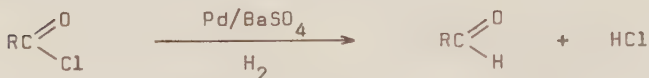
Die zur Decarbonylierung von Aldehyden verwendeten Rhodium- und Ruthenium-Katalysatoren zeigen sich auch zur Decarbonylierung von Acylchloriden zu Halogeniden als geeignet. Stöchiometrischer Zusatz von Chloro-tris[triphenylphosphin]rhodium zu Phenylelessigsäurechlorid liefert Benzylchlorid ⁸²⁾:



An Palladium erfolgt die homogen katalysierte Decarbonylierung und Dehalogenierung von Decanoylchlorid zu Nonen ⁸⁵⁾:



Durch reduktive Dechlorierung von Acylchloriden können nach Rosenmund Aldehyde hergestellt werden. Diese Reaktion wird homogen von Pd/BaSO_4 katalysiert ⁸⁶⁾:



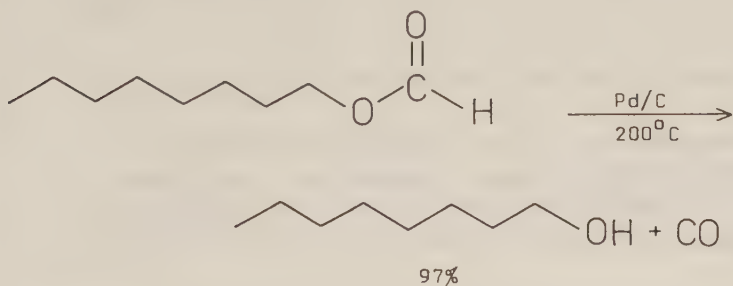
8) Ester und Lactone

Die Reduktion von Estern zu Alkoholen erfolgt nach Standard-Verfahren, z.B. mit komplexen Hydriden ⁸⁷⁾. Darüber hinaus ist eine Vielzahl spezieller Methoden entwickelt worden: Reduktion mit Boran-Dimethylsulfid ⁸⁸⁾, oder Phenylselenidanionen ⁸⁹⁾. Weitergehende Hydrogenolyse der Alkohole zu Kohlenwasserstoffen wird nur selten beobachtet.

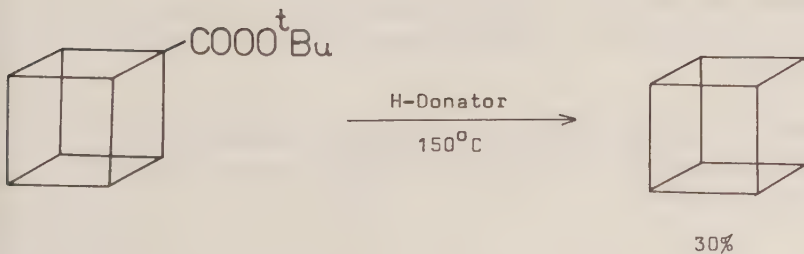
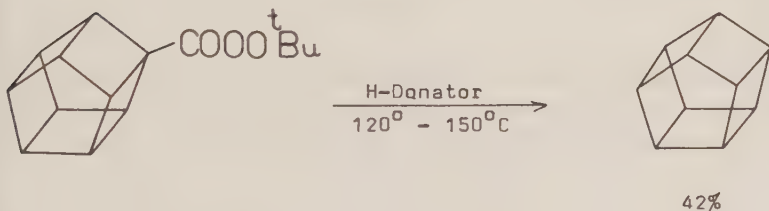
Die lichtinduzierte Zersetzung von Carbonsäureestern liefert Kohlenwasserstoffe. Als Nachteil dieser radikalisch verlaufenden Reaktion erweist sich die Vielzahl möglicher Produkte ⁹⁰⁾.

Die katalytische Umwandlung von Carbonsäureestern erfordert drastische Reaktionsbedingungen ⁴²⁾. Als geeigneter Katalysator erweist sich Kupfer-Chromit, oft mit Barium aktiviert. Wegen der benötigten hohen Reduktionstemperaturen und -Drucke (250°C ; 200 - 250 atm) werden Kohlenwasserstoffe als Nebenprodukte durch Hydrogenolyse der primär entstehenden Alkohole gebildet.

Die palladium-katalysierte Zersetzung von Formatestern liefert Alkohole. Aus n-Octylformat entsteht 1-Octanol ⁹¹⁾:



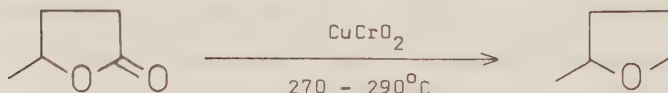
Präparative Bedeutung zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Carbonsäureestern hat die thermische, nicht katalytische Zersetzung von Perestern. Dies ist die übliche Methode zur Abspaltung der Carboxylgruppe. Beispiele hierfür sind die thermische Zersetzung des Pentaprisman-t-butyl-peresters zu Pentaprisman ⁹²⁾ und des Cuban-Carbonsäure-t-butylperesters zu Cuban ⁹³⁾:



Diese Esterpyrolysen werden in Lösungsmitteln durchgeführt, die leicht als H-Donator fungieren können (z.B. p-Diisopropylbenzol).

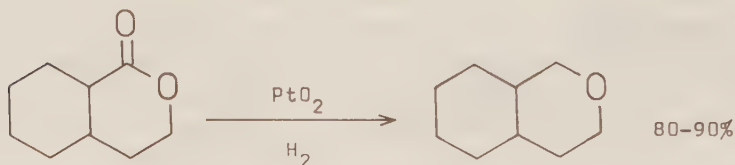
Zur Herstellung von Olefinen sind Esterpyrolysen bekannt ⁹⁴⁾.

Lactone werden unter verschärften Reduktionsbedingungen an einem Kupferchromit-Katalysator zu cyclischen Ethern reduziert. Bei 270 - 290°C liefert die Reduktion von δ -Valerolacton 2-Methyltetrahydrofuran ⁴²⁾:



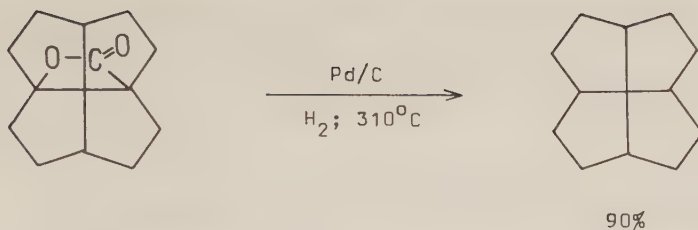
Als Nebenprodukt werden meist noch Alkohole und Aldehyde erhalten.

An PtO_2 in Eisessig können δ -Lactone unter milden Bedingungen in guter Ausbeute zu cyclischen Ethern reduziert werden, so z.B. 1-Oxa-2-decalon ⁹⁵⁾:

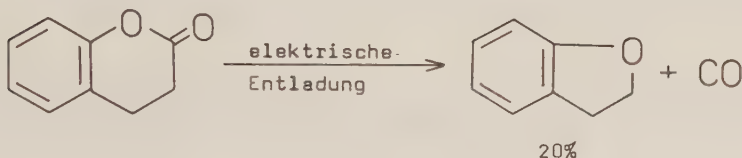


Die Reduktion von ϵ - und γ -Lactonen bereitet mit einem Pt-Katalysator dagegen Schwierigkeiten. Mit mehr Erfolg gelingt die Reduktion mit einem großen Überschuß eines Palladiumkatalysators ⁹⁶⁾.

Durch reduktive Decarboxylierung des Fenestranlactons an einem Palladiumkatalysator konnte [5.5.5]-Fenestran hergestellt werden ⁹⁷⁾:



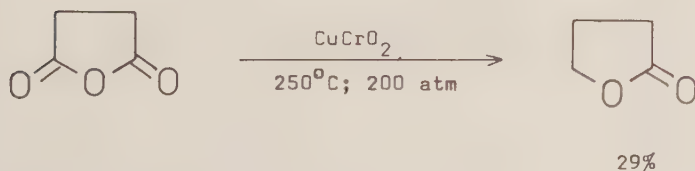
Unter Plasma-Bedingungen werden Lactone zu Ethern decarboxyliert ⁹⁸⁾:



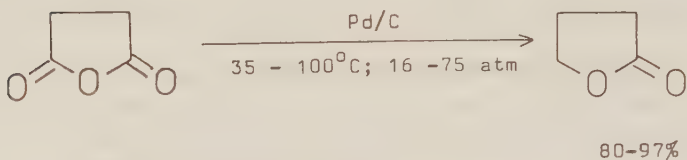
9) Carbonsäure - Anhydride

Die katalytische Hydrierung von Carbonsäureanhydriden kann nur unter verschärften Reaktionsbedingungen durchgeführt werden ⁴²⁾. Bei cyclischen Carbonsäureanhydriden erfolgt die Reduktion einer Carbonylgruppe unter Bildung von Lactonen als Hauptprodukt neben Ringöffnungsprodukten und Kohlenwasserstoffen. Bei aromatischen Anhydriden erfolgt bevorzugt Ringhydrierung.

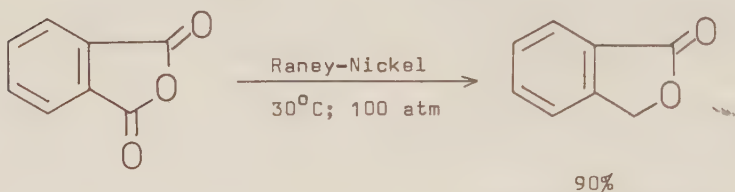
Die Reduktion von Bernsteinsäureanhydrid mit Kupferchromit bei 250°C und 200 at liefert Butyrolacton ⁹⁹⁾:



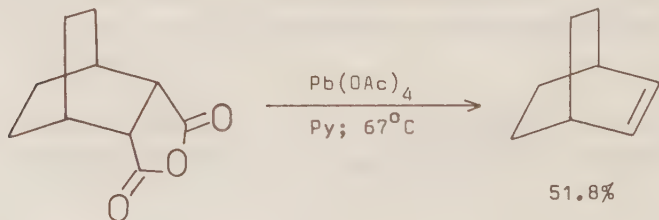
Unter milderer Reaktionsbedingungen kann die Reduktion mit Pd/C- oder Pd/Al₂O₃-Katalysatoren in Ethylacetat bei 35-100°C und 16 - 75 at durchgeführt werden ¹⁰⁰⁾;



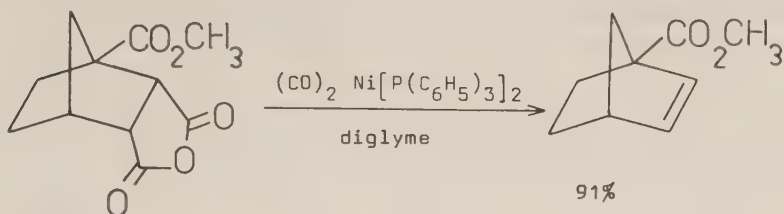
Die Hydrierung von Phthalsäureanhydrid mit einem Raney-Nickel-Katalysator in Dioxan liefert bei 30°C und 100 at Phthalid ¹⁰¹⁾:



Die Anhydridfunktion wird oft zur Einführung einer C = C-Doppelbindung benutzt. Dies erfolgt durch oxidative Bidecarboxylierung. Eine Verbesserung dieses Verfahrens, das nur geringe und nicht reproduzierbare Ausbeuten liefert, bedeutete der Ersatz des von Doering ursprünglich verwendeten PbO₂ ¹⁰²⁾ durch Pb(OAc)₄ ¹⁰³⁾. Beispiele dieser als Grob-Fragmentierung bekannten Reaktion wurden von Criegee zusammengefaßt ¹⁰⁴⁾:



Bei diesem Verfahren sind Herstellung der Reagenzien und Durchführung der Reaktion umständlich. Bessere Ergebnisse bei oxidativen Bisdecarboxylierungen werden durch Verwendung eines Ni-Katalysators in Lösung erzielt ¹⁰⁵⁾:



Die Anhydridgruppe wird auch unter plasma-erzeugenden Reaktionsbedingungen (elektrische Entladung) abgespalten, wobei Olefine erhalten werden ¹⁰⁶⁾:



Die direkte hydrierende Spaltung von Carbonsäureanhydriden, die reduktive Bisdecarboxylierung zu gesättigten Kohlenwasserstoffen wird in der Literatur nicht erwähnt.

3.2. Thermodynamik hydrogenolytischer Spaltungsreaktionen

Thermodynamische Daten einiger ausgewählter Hydrogenolyse-
reaktionen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Die zur Berech-
nung benötigten Daten sind aus Tabellenwerken zugänglich ²²⁾.
Die thermodynamische Betrachtung läßt die Kinetik der ent-
sprechenden Hydrogenolysereaktion unberücksichtigt.

Tab. 3: Thermodynamik von Hydrogenolysereaktionen

Hydrogenolysereaktion	ΔG_R^{298} 600 ΔG_R	ΔH_R^{298} 600 ΔH_R	ΔS_R^{298} 600 ΔS_R
$C_6H_{14} + H_2 \longrightarrow C_5H_{12} + CH_4$	- 14.09 - 14.78	- 12.93 - 14.16	3.87 1.02
$CH_3CO_2H \longrightarrow CH_4 + CO_2$	- 16.37 - 24.62	- 8.01 - 7.81	28.07 28.02
$CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO$	- 13.10 - 21.90	- 4.55 - 4.37	28.67 29.21
$CH_3C(=O)C(=O)C(=O)H + H_2 \longrightarrow CH_4 + C_2H_6 + CO_2$	- 36.03 - 45.31	- 26.32 - 27.79	32.52 29.20
$[CH_3CO]_2O + H_2 \longrightarrow 2CH_4 + CO + CO_2$	- 37.44 - 56.37	- 18.65 - 19.34	62.99 61.70
$CH_3C(=O)C(=O)CH_3 + 2H_2 \longrightarrow C_3H_8 + H_2O$	- 23.67 - 16.01	- 30.62 - 32.09	- 23.29 - 26.79
$C_2H_5OH + H_2 \longrightarrow C_2H_6 + H_2O$	- 22.29 - 22.37	- 21.92 - 22.68	1.20 - 0.50

Tab. 3 (Forts.): Thermodynamik von Hydrogenolysereaktionen

Hydrogenolysereaktion		ΔG_R^{298} ΔG_R^{600} [kcal/mol]	ΔH_R^{298} ΔH_R^{600} [kcal/mol]	ΔS_R^{298} ΔS_R^{600} [cal/mol K]
$C_2H_5OCH_3$	+ $2H_2 \longrightarrow C_2H_6 + CH_4 + H_2O$	- 46.65 - 48.15	- 44.20 - 46.11	7.81 3.42
C_2H_5F	+ $H_2 \longrightarrow C_2H_6 + HF$	- 23.09 - 23.43	- 22.54 - 23.12	1.82 0.51
C_2H_5Cl	+ $H_2 \longrightarrow C_2H_6 + HCl$	- 16.30 - 19.69	- 15.60 - 16.47	2.34 0.38
$C_2H_5NH_2$	+ $H_2 \longrightarrow C_2H_6 + NH_3$	- 20.64 - 20.70	- 20.16 - 21.25	1.58 - 0.92
$C_2H_5NO_2$	+ $4H_2 \longrightarrow C_2H_6 + NH_3 + 2H_2O$	-104.10 -115.92	-122.56 -125.61	- 9.13 - 16.16
$CH_3C \equiv N$	+ $3H_2 \longrightarrow C_2H_6 + NH_3$	- 36.97 - 20.33	- 52.16 - 55.10	- 50.94 - 57.94
C_2H_5SH	+ $H_2 \longrightarrow C_2H_6 + H_2S$	- 7.90 - 10.09	- 4.82 - 7.20	2.49 - 0.56

Die ΔG -Werte zeigen, daß alle aufgeführten Hydrogenolyse-reaktionen erstaunlicherweise schon bei Raumtemperatur thermodynamisch begünstigt sind. Zu ihrem Ablauf muß offenbar eine hohe Aktivierungsbarriere überwunden werden.

Alle Reaktionen verlaufen exotherm. Die mit Abstand große Hydrogenolysewärme der C-N-Bindung einer Nitroverbindung könnte Probleme bedeuten, falls es nicht gelingt, die Reaktionswärme abzuführen.

Mit zunehmender Temperatur gewinnt der Entropieterm ($T\Delta S$) an Bedeutung. Exotherme Reaktionen mit positiven Entropiewerten werden mit zunehmender Reaktionstemperatur weiter begünstigt. Ein Beispiel hierfür ist die Hydrogenolyse von Essigsäureanhydrid zu Methan, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid.

In einigen Fällen sind mehrere Reaktionen thermodynamisch begünstigt. So könnte ein Aldehyd zum Nor-Kohlenwasserstoff decarboxyliert, oder zum entsprechenden Grund-Kohlenwasserstoff deoxygeniert werden. Beispiele für mehrere Reaktionsmöglichkeiten eines Substrats sind in Tabelle 4 gezeigt.

Tab. 4: Beispiele für mehrere thermodynamisch begünstigte Hydrogenolysereaktionen eines Substrats

	ΔG_R^{298} [kcal/mol]	ΔG_R^{600} [kcal/mol]
$\begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_4 + \text{CO} \\ \text{CH}_3\text{CHO} \\ \searrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O} \end{array}$	- 13.10 - 30.65	- 21.90 - 22.23
$\begin{array}{l} \nearrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O} \\ \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3 \\ \searrow 2\text{CH}_4 + \text{CO} \end{array}$	- 23.67 - 20.53	- 16.01 - 30.73
$\begin{array}{l} \nearrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{NH}_3 \\ \text{CH}_3\text{CN} \\ \searrow \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \end{array}$	- 36.97 - 16.33	- 20.33 - 0.73
$\begin{array}{l} \nearrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \\ \searrow \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \end{array}$	- 104.10 - 99.20	- 115.92 - 95.22

Es sei daran erinnert, daß $\Delta G \leq 0$ - Werte (S. 12) zwar notwendige Voraussetzung für erfolgreiche Katalyse sind, daß aber noch weitere Voraussetzungen erfüllt sein müssen (S. 11). So ist die Bildung von zum Ablauf einer Reaktion geeigneten Oberflächenspezies von elektronischen und geometrischen Eigenschaften der Oberfläche abhängig. Einige der beabsichtigten Reaktionen können "structure-sensitive" oder "structure-insensitive reactions" sein (S. 16). Andere Reaktionen können kinetischer Kontrolle unterliegen. Über die Kinetik einer Reaktion kann die Thermodynamik aber keine Aussage machen. Daher werden möglicherweise nicht alle thermodynamisch begünstigten Reaktionen im Experiment zu beobachten sein. Dies bedeutet, daß der Katalysator Selektivität gegenüber der einen oder anderen funktionellen Gruppe zeigen würde, oder in einem System, in dem mehrere Reaktionen möglich sind, die eine gegenüber einer anderen begünstigt.

Einige der abgespaltenen funktionellen Gruppen HX wie HCl, NH_3 und H_2S sind als Katalysatorgifte bekannt. Dies könnte den völligen Verlust der Aktivität des Katalysators bedeuten und seine Anwendbarkeit für Hydrogenolysereaktionen stark einschränken.

Die folgenden Untersuchungen sollen zeigen, ob ein Pd/SiO_2 -Katalysator geeignet ist,

- 1) die Aktivierungsbarriere der beabsichtigten Hydrogenolysereaktionen so zu erniedrigen, daß die Reaktionen schon unter milden Bedingungen durchgeführt werden können und ob
- 2) die Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus funktionalisierten Verbindungen in präparativem Maßstab durchgeführt werden kann.

Durchführung der Hydrogenolysereaktionen

Die Substanzen werden während mehrerer Stunden langsam verdampft und gelangen im Wasserstoffstrom in die Katalysatorzone. Die Reaktionsprodukte werden in einer Kühlfalle (in flüssigem Stickstoff) aufgefangen.

Durch Weiterentwicklung der von uns benutzten Strömungsapparatur (s. Kapitel 6) konnte die Anwendung der Gasphasenreaktionen auch auf Substanzen mit hohem Molekulargewicht, d.h. niedrigem Dampfdruck, ausgedehnt werden. Die in einem Aluminiumboot befindlichen Festsubstanzen können direkt vor die Katalysatorzone gebracht werden, wodurch der Transportweg erheblich verkürzt wird.

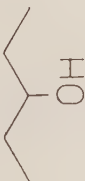
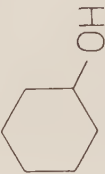
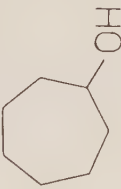
Das Arbeiten unter vermindertem Druck machte es weiterhin möglich, auch mit Festsubstanzen bei relativ niedrigen Reaktionstemperaturen zu arbeiten.

3.3. Hydrogenolyse von Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen an Pd/SiO₂

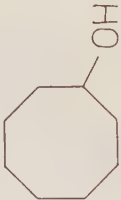
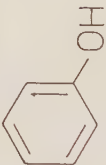
3.3.1. Alkohole

Alle Versuche wurden bei 330°C im Wasserstoffstrom unter Normaldruck durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

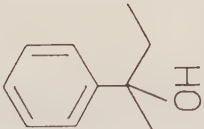
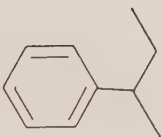
Tab. 5: Deoxygenierung von Alkoholen an Pd/SiO₂ bei 330°C

Substrat	Produkt(e)	Ausbeute [%]
	 +  1 : 2.5	98
		81
		80
		85
		100
		95

Tab. 5 (Forts.): Deoxygenierung von Alkoholen an Pd/SiO₂ bei 330°C

Substrat	Produkt(a)	Ausbeute [%]
		90
		99
		92
		90

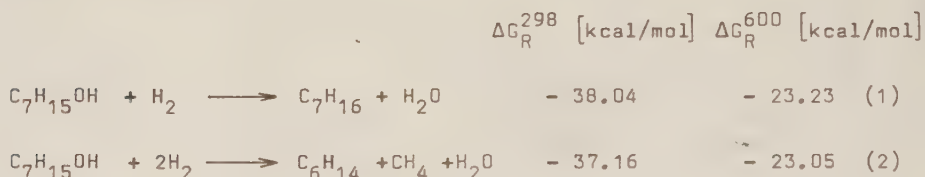
Tab. 5 (Forts.): Deoxygenierung von Alkoholen an Pd/SiO₂ bei 330°C

Substrat	Produkt(e)	Ausbeute [%]
		89
		90
		95
HO - (C ₆ H ₁₂) - OH	C ₅ H ₁₂ + C ₆ H ₁₄ 9 : 1	97
HO - (C ₈ H ₁₆) - OH	C ₆ H ₁₄ + C ₇ H ₁₆ 10 : 1	80
HO - (C ₉ H ₁₈) - OH	C ₇ H ₁₆ + C ₈ H ₁₈ 14 : 1	79

Alle untersuchten Alkohole werden glatt und in hoher Ausbeute zu Kohlenwasserstoffen deoxygeniert. Neben Kohlenwasserstoffen wird stets Wasser erhalten.

Die Deoxygenierung primärer Alkohole verläuft nicht völlig selektiv. Neben dem entsprechenden Kohlenwasserstoff wird auch der Nor-Kohlenwasserstoff gebildet. So wird aus 1-Heptanol n-Heptan und n-Hexan (2,5 : 1) erhalten. Offensichtlich erfolgen an Palladium Deoxygenierung und Dehydroxymethylierung nebeneinander.

Die freien Bildungsenthalpien der Produkte der Deoxygenierungs(1)- und Dehydroxymethylierungsreaktion (2) unterscheiden sich nur wenig voneinander:



An Ni/Al₂O₃ kann 1-Methyl-Adamantan zu Adamantan demethyliert werden ¹⁰⁷⁾. An Pd/SiO₂ könnte n-Hexan durch Demethylierung von zunächst durch Deoxygenierung gebildetem n-Heptan entstehen. Da n-Heptan beim Überleiten über Pd/SiO₂ bei 330°C aber vollständig zurückerhalten wird, kann dies nicht der Fall sein.

In Gegenwart von Wasserdampf wird Toluol zu Benzol demethyliert ¹⁰⁸⁾:



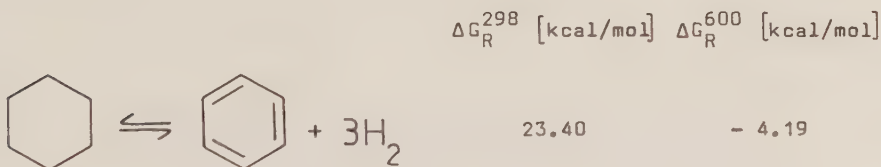
Diese als "steam-dealkylation" bezeichnete Reaktion wird von einer Vielzahl verschiedener Edelmetalle katalysiert ¹⁰⁸⁾.

Durch das bei der Deoxygenierung eines Alkohols gebildete Wasser könnte n-Hexan durch "steam-dealkylation" aus n-Heptan gebildet werden. Beim gleichzeitigen Überleiten von n-Heptan und Wasserdampf über Pd/SiO₂ bei 330°C wird jedoch kein n-Hexan gebildet.

Bei der Reaktion des 1-Hydroxymethyladamantans, ebenfalls ein primärer Alkohol, wird kein Dehydroxymethylierungsprodukt (Adamantan) nachgewiesen. Dies muß auf das Vorhandensein des Adamantangerüsts zurückzuführen sein.

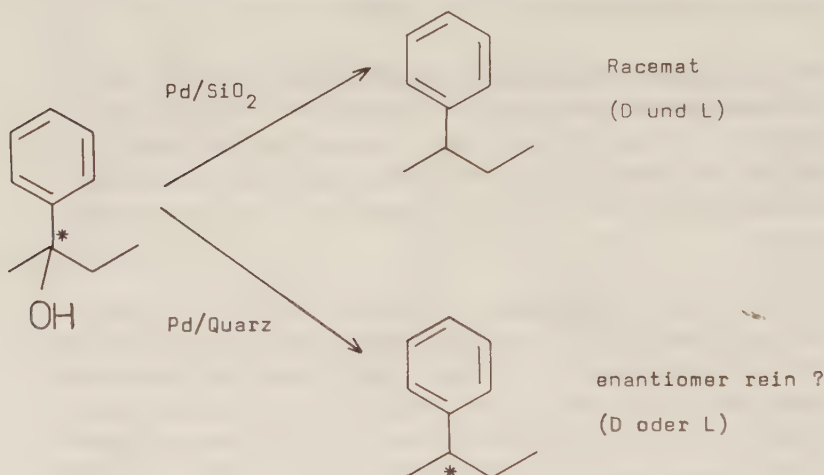
Auch sekundäre und tertiäre Alkohole werden glatt zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen deoxygeniert. 3-Pentanol und t-Butanol liefern n-Pentan bzw. i-Butan. Die sperrigen Käfigsysteme des Adamantans und Norbornans behindern die Deoxygenierung weder des 1- bzw. 2-Adamantanols noch des 2-Nobornanols.

In der Reihe der cyclischen Alkohole findet bei der Deoxygenierung des Cyclohexanols die Dehydrierung des wohl primär gebildeten Cyclohexans zu Benzol statt. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ist die Dehydrierung des Cyclohexans gegenüber der Hydrierung des Benzols thermodynamisch begünstigt:



Das Racemat des optisch aktiven 2-Phenyl-butan-(2)ols liefert racemisches 2-Phenyl-butan. Die Deoxygenierung dieses optisch aktiven Alkohols wurde an einem Pd-Kataly-

sator (20% Pd) unter Verwendung von Quarz ^{x)} in enantiomer reiner Form als Trägermaterial untersucht. Möglicherweise kann die Reaktion in Gegenwart eines optisch aktiven "Hilfsreagenz" selektiv zu nur einem Enantiomeren des 2-Phenylbutans durchgeführt werden. Die Synthese optisch aktiver Verbindungen in optisch reiner Form ist von allgemeinem Interesse ¹⁰⁹⁾.



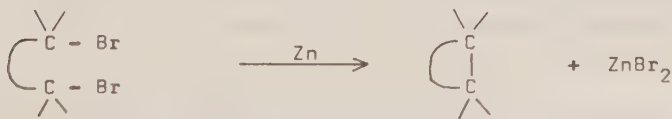
2-Phenyl-butan-(2)ol lieferte unter allen Bedingungen ($T = 200, 250, 330^\circ\text{C}$) stets racemisches 2-Phenylbutan. Rechtsdrehendes 2-Phenylbutan (unverdünn) selbst hat einen Drehwert $[\alpha]_D^{20} = +20.31^\circ$ ¹¹⁰⁾. Die Bestimmung des Drehwerts erfolgte mit einem Halbschattenpolarimeter ¹¹¹⁾. Änderungen der Drehwinkel können mit Hilfe eines Nonius bis auf 0.005° Genauigkeit abgelesen werden. Drehwinkel

x) Ob es sich um links- oder rechtsdrehenden Quarz handelte, war unbekannt. Für den Versuch war dies ohne Bedeutung, entscheidend war die Reinheit des Quarzes. Dieser wurde freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. Beck, Anorganische Chemie, besorgt.

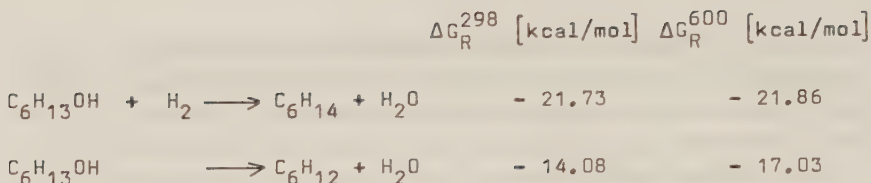
sind von der Temperatur, Schichtdicke und Konzentration abhängig ¹¹¹⁾. Das durch Deoxygenierung von 2-Phenyl-butan-(2)ol erhaltene 2-Phenylbutan wurde als Reinsubstanz vermessen. Da in wiederholten Messungen kein Drehwert bestimmt werden konnte, muß gefolgert werden, daß bei der Deoxygenierung von 2-Phenyl-butan-(2)ol trotz Gegenwart einer optisch aktiven Hilfssubstanz (Quarz) ein Gemisch der beiden Enantiomeren des 2-Phenylbutans im Verhältnis 1 : 1 (Racemat) gebildet wird. Racemische Gemische sind optisch inaktiv. Auch bei kommerziell erhältlichem 2-Phenylbutan konnte kein Drehwert bestimmt werden.

Wegen der geringen Menge des erhaltenen Quarzes konnten keine Versuche durchgeführt werden, um den Einfluß des Palladium-Gehalts des Pd/Quarz-Katalysators auf diese Reaktion zu untersuchen.

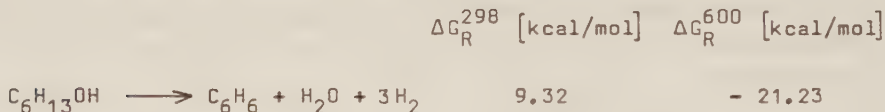
α , ω -substituierte Diole werden vollständig, aber, wie für primäre Alkohole erwartet, nicht selektiv deoxygeniert. Bei der Deoxygenierung von 1.6-Hexandiol, 1.7-Heptandiol und 1.9-Nonandiol war die Möglichkeit zur Bildung cyclischer Kohlenwasserstoffe gegeben, z.B. Cyclohexan aus 1.6-Hexandiol. Die Cyclisierung α , ω -substituierter Dihalogenide durch intramolekulare Wurtz-Reaktion ist bekannt ¹¹²⁾.



Die Cyclisierung ist für 1-Hexanol thermodynamisch begünstigt, gegenüber der Bildung von n-Hexan aber um etwa 7 kcal/mol benachteiligt (bei 298 K):



Insbesondere bei höherer Temperatur gewinnt die Cyclisierung des 1-Hexanols durch Dehydrierung des zunächst gebildeten Cyclohexans zusätzlich Triebkraft und erreicht etwa den gleichen ΔG -Wert wie die n-Hexan-Bildung:



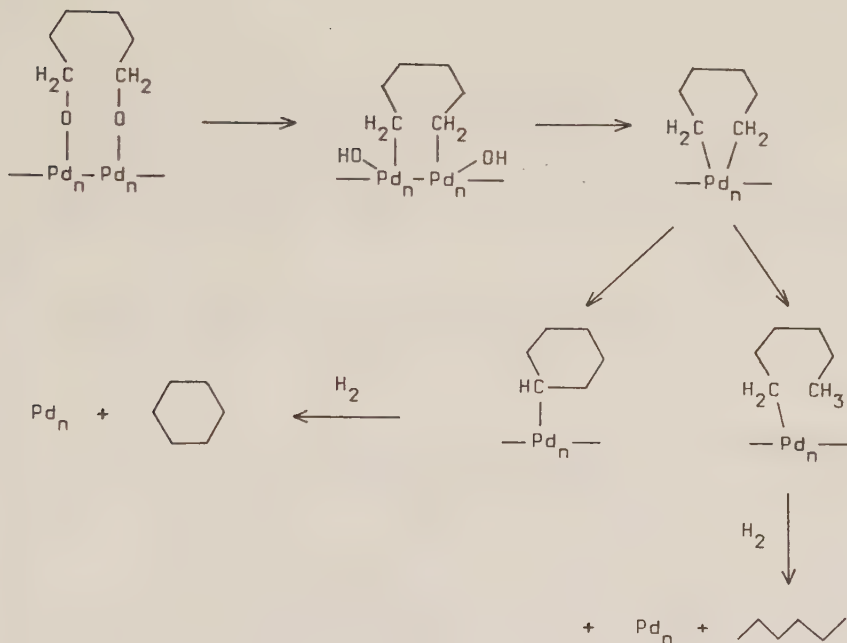
Diese Reaktion könnte durch die Dehydriereigenschaften des Palladiums begünstigt werden. Daß die Cyclisierung von n-Hexanol im Experiment nicht beobachtet wird, liegt möglicherweise daran, daß ein Ende der Kohlenstoffkette nicht genügend aktiviert ist, um zu einer erfolgreichen intramolekularen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsbildung im Adsorbat-Komplex zu führen.

Bei Diolen sind dagegen im Adsorbat-Komplex beide Enden der Kohlenstoffkette aktiviert.

Voraussetzung für die erfolgreiche intramolekulare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsbildung ist eine geeignete Anordnung der terminalen Kohlenstoffatome im Adsorbatkomplex sowie deren schnelle Zusammendiffusion auf der Oberfläche. Diese muß schneller sein als die Spaltung der Palladium-Alkyl-Bindung im Adsorbat-Komplex durch Wasserstoff, die

zur Bildung eines offenkettigen Kohlenwasserstoffes führen würde. Dies ist in Schema 1 gezeigt.

Schema 1



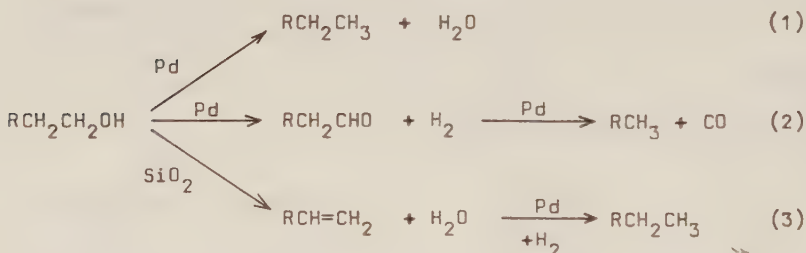
Da bei keinem der untersuchten α,ω -substituierten Diole Cyclisierungsprodukte gebildet werden, muß entweder keine zur Cyclisierung günstige Anordnung der terminalen Kohlenstoffatome erreicht werden oder die Spaltung der Alkyl-Palladium-Spezies mit Wasserstoff erfolgt schneller als die Zusammendiffusion der terminalen Kohlenstoffatome.

Auch die Aromatisierung eines intermediär aus 1.6-Hexandiol gebildeten Cyclohexanrings scheint nicht genügend Triebkraft für eine Cyclisierung zu liefern.

Möglicher Mechanismus der Deoxygenierung von Alkoholen

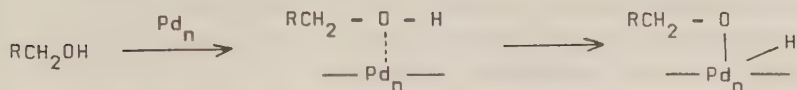
Prinzipiell kann die Deoxygenierung eines Alkohols direkt (1) oder indirekt (2, 3) erfolgen. Dies ist in Schema 2 gezeigt:

Schema 2

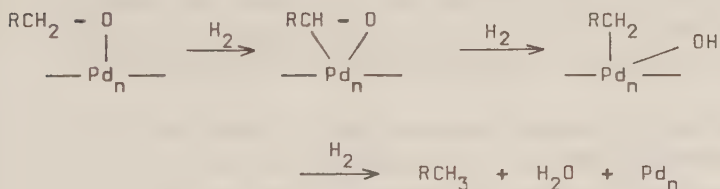


Untersuchungen zur Adsorption von Methanol an Ru[001] ¹¹³⁾, Ni[111] ¹¹⁴⁾, Cu[110] ¹¹⁵⁾ und polykristallinem Palladium ¹¹⁶⁾ zeigen, daß bei niedrigen Temperaturen nicht-dissoziative Adsorption auf Grund der Wechselwirkung der lone-pair-Elektronen des Sauerstoffatoms mit der Metalloberfläche erfolgt. Im Gegensatz zur Adsorption an Ru, Ni und Cu ist an Palladium dabei nur das energetisch höher liegende lone-pair beteiligt ¹¹⁶⁾. Die Wechselwirkung der Sauerstoff-lone-pair-Elektronen mit der Metalloberfläche wird auch durch Messung der Elektronenaustrittsarbeit der Metalle bestätigt ¹¹⁵⁾. Die Stärke dieser Wechselwirkung wurde für verschiedene Alkohole zu 12 - 16 kcal/mol bestimmt ¹¹⁵⁾. Bei höheren Temperaturen erfolgt dissoziative Adsorption von Methanol unter Bildung einer Metall-Methoxy-Spezies ¹¹⁷⁾.

Bei der Adsorption von Ethanol werden Metall-Ethoxy-Spezies beobachtet ¹¹⁸⁾:

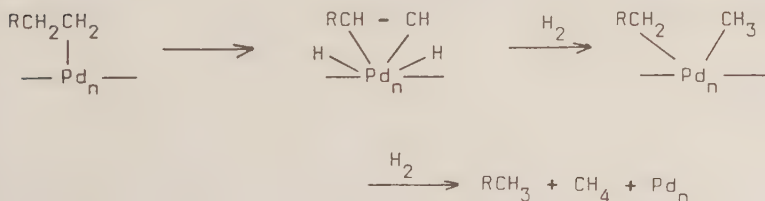


Insertion eines oder mehrerer Palladium-Atome in die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung der bei der Adsorption von n-Heptanol gebildeten Palladium-Alkoxyspezies würde zu einer Palladium-Alkylspezies führen, die durch Wasserstoff sicherlich leicht gespalten wird:



Metall-Insertion in Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen wurde von Klabunde beobachtet ¹¹⁹⁾.

Der Abbau der Kohlenstoffkette um ein Kohlenstoff-Atom erfordert α, β -Diadsorption, die in der Palladium-Alkyl-Spezies erfolgen könnte. Insertion eines oder mehrerer Palladium-Atome in die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung führt zu deren Spaltung:



Metall-Insertion auch in Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen wurde von Klabunde beobachtet ¹¹⁹⁾.

Da im Falle des 1-Hydroxymethyladamantans keine für Palladium-Insertion erforderliche α, β -Diadsorption in eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung erfolgen kann, wird kein Dehydroxymethylierungsprodukt (Adamantan) gebildet.

Die Verkürzung der Kohlenstoffkette um ein Kohlenstoff-Atom könnte auch auf indirektem Weg erfolgen (2). Durch Dehydrierung von n-Heptanol könnte intermediär n-Heptanal gebildet werden, der zu n-Hexan decarbonyliert. Die Dehydrierung von Alkoholen zu Aldehyden an Cu, Ag, Cr, Ni und ZnO-Katalysatoren in der Gasphase ist bekannt ¹²⁰⁾, ebenso die Decarbonylierung von Aldehyden an Edelmetallen ⁸⁵⁾. Ob n-Heptanal als mögliche Zwischenstufe der Dehydroxymethylierung von n-Heptanol von Bedeutung ist, bleibt unklar. Falls ein Aldehyd gebildet wird, erfolgt Decarbonylierung schon bei niedriger Temperatur (180°C), so daß er im Produktgemisch nicht nachgewiesen werden könnte.

Denkbar wäre weiterhin eine olefinische Oberflächen-Spezies bei der Defunktionalisierung eines Alkohols (3). Die Dehydratisierung von Alkoholen an SiO_2 und anderen Oxiden findet zur Herstellung von Olefinen Verwendung ⁴⁵⁾. In einem Versuch nur mit SiO_2 wird n-Heptanol bei 330°C im Wasserstoffstrom zu Hept-(1)en dehydratisiert. An Pd/SiO_2 kann auch bei niedriger Reaktionstemperatur (200°C) kein Olefin nachgewiesen werden, da dieses wegen der guten Hydriereigenschaft des Palladiums wohl sofort zum Kohlenwasserstoff hydriert wird.

Da diese indirekte Deoxygenierung teilweise am Trägermaterial abläuft (Dehydratisierung zum Olefin), teilweise am Metall (Hydrierung des Olefins zum Kohlenwasserstoff), ist sie als bifunktionelle Reaktion zu bezeichnen (S. 20).

Bei Verwendung nur von SiO_2 allein wird aus n-Heptanol nur Hept-(1)en gebildet. Der bei primären Alkoholen an Pd/SiO_2 beobachtete Abbau der Kohlenstoffkette dürfte somit auf die Wirkung des Palladiums zurückzuführen sein (Insertion in eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung).

Welcher Reaktionsweg tatsächlich beschritten wird, hängt auch von der Struktur des Alkohols ab. Für primäre Alkohole könnten prinzipiell alle Reaktionswege offenstehen. Die leichte Deoxygenierung des 1- bzw. 2-Adamantanols kann, da kein Olefin gebildet werden kann, nur durch die Bildung von Palladium-Alkoxy-Spezies erklärt werden.

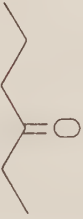
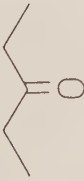
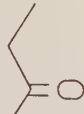
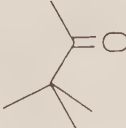
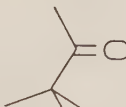
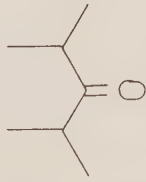
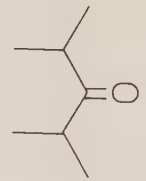
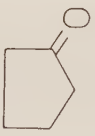
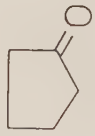
Vergleich der Deoxygenierung von Alkoholen an einem $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ - bzw. Pd/SiO_2 -Katalysator

Die Deoxygenierung von Alkoholen kann auch mit dem in unserer Arbeitsgruppe kürzlich entwickelten $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator durchgeführt werden ¹⁸⁾. Sowohl am $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ - wie auch Pd/SiO_2 -Kontakt werden Kohlenwasserstoffe glatt und in hoher Ausbeute erhalten. Im Gegensatz zu $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ kann mit Pd/SiO_2 auch bei hohen Reaktionstemperaturen (330°C) gearbeitet werden. Bei dieser Temperatur würde an $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ nichtselektive Kohlenstoff-Kohlenstoff-Hydrogenolyse zu niedermolekularen Kohlenwasserstoffen (z.B. Methan, Ethan) erfolgen. Bei 310°C erfolgt selbst die Zerstörung des Adamantangerüsts zu Methan und Spuren Ethan. Da bei schwerflüchtigen Substraten hohe Reaktionstemperaturen benötigt werden, ist in diesen Fällen die Anwendung des Pd/SiO_2 -Katalysators von Vorteil. In allen anderen Fällen ist der $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator jedoch wegen seines Preisvorteils dem Pd/SiO_2 -Katalysator überlegen.

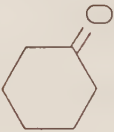
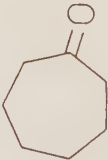
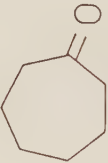
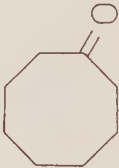
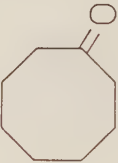
3.3.2. Ketone

Alle Versuche wurden, falls nicht anders angegeben, bei 330°C mit Wasserstoff unter Normaldruck durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt. Die angegebenen Zahlen geben die relativen Anteile im Produktgemisch an (ermittelt aus GC).

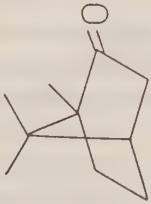
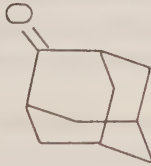
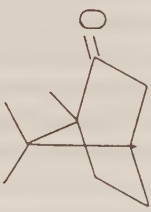
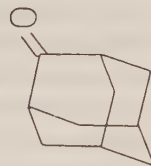
Tab. 6: Deoxygenierung von Ketonen an Pd/SiO₂ bei 330°C

Substrat	Produkt(e)	Ausbeute [%]
	 + 	1 : 73 96
	 + 	1 : 75 1 : 69 a) 1 : 70 b) 90
	 + 	1 : 1 92
	 + 	1 : 4 96
		98

Tab. 6 (Forts.): Deoxygenierung von Ketonen an Pd/SiO₂ bei 330°C

Substrat	Produkt(e)	Ausbeute [%]
		83
	 +  1 : 11	97
	 +  1 : 3	98
		c)

Tab. 6 (Forts.): Deoxygenierung von Ketonen an Pd/SiO₂ bei 330°C

Substrat	Produkt(e)	Ausbeute [%]
 	 	c) c)

a) T = 120°C

b) T = 220°C

c) T = 170°C; bei 330°C Zersetzung zu nicht identifizierten Produkten

Die Deoxygenierung von Ketonen zum entsprechenden Kohlenwasserstoff erfolgt an Pd/SiO_2 nur unbefriedigend. In fast allen Fällen wird das Keton als Hauptanteil im Produktgemisch gefunden. Einige Ketone erweisen sich an Pd/SiO_2 als völlig stabil.

Lineare aliphatische Ketone wie 3-Hexanon und 3-Pentanon werden kaum deoxygeniert. Die entsprechenden Kohlenwasserstoffe, n-Hexan bzw. n-Pentan werden nur in Spuren gebildet. Der erschwerte Zugang dieser Ketone zur katalytischen Oberfläche auf Grund sterischer Hinderung im Substrat kann nicht die Ursache dieser unbefriedigend verlaufenden Deoxygenierung sein. Für 3-Pentanon zeigt sich, daß die Deoxygenierung nur wenig von der Temperatur beeinflusst wird. Obwohl die Deoxygenierung mit abnehmender Temperatur thermodynamisch begünstigt wird (S. 47), bleibt der entsprechende Kohlenwasserstoff (n-Pentan) der kleinste Anteil im Produktgemisch.

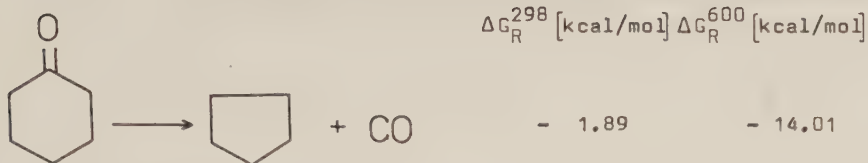
Trotz sterischer Hinderung werden verzweigte aliphatische Ketone wie 3.3-Dimethylbutan-(2)on und 2.4-Dimethylpentan-(3)on erstaunlicherweise leichter deoxygeniert als nicht-verzweigte Ketone. Dennoch ist auch hier das Ausgangsketon der größte Anteil im Produktgemisch. Im günstigsten Fall werden bei 3.3-Dimethylbutan-(2)on Edukt und Produkt (2.2-Dimethylbutan) in etwa gleicher Menge im Produktgemisch gefunden.

In der Reihe der cyclischen Ketone wird nur Cyclohexanon zufriedenstellend deoxygeniert. Es ist zu vermuten, daß in diesem Fall die Dehydrierung des wohl zunächst gebildeten Cyclohexans zu Benzol die eigentliche Triebkraft der Reaktion ist.

Während Cyclopentanon unverändert zurückerhalten wird, werden bei Cycloheptanon und Cyclooctanon wenigstens Spuren von Deoxygenierungsprodukt (Cycloheptan bzw. Cyclooctan) gebildet.

Für die insbesondere durch höhere Temperaturen begünstigte cyclisierende Decarbonylierung eines Ketons zu einem cyclischen

Kohlenwasserstoff scheint Pd/SiO_2 kein geeigneter Katalysator zu sein:



Die Ursachen für das Ausbleiben der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsbildung sind wohl die gleichen, wie sie für α , ω -substituierte Diole (S. 60) diskutiert wurden.

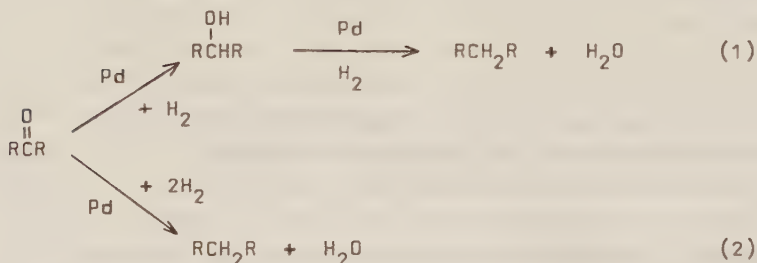
Polycyclische Ketone wie 2-Norbornanon, Campher und Adamantan werden bei 170°C quantitativ zurückerhalten. Bei 330°C erfolgt vollständige Zersetzung aller drei Ketone. Die auf-gefangenen flüssigen Reaktionsprodukte verdampfen bei Raumtemperatur rückstandslos. Die Zersetzung des Adamantangerüsts wurde auch an $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ bei hoher Temperatur beobachtet¹⁰⁷⁾. Hier konnten Methan und wenig Ethan als Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden.

Wie die Deoxygenierung von 1- bzw. 2-Adamantanol und 2-Norbornanol (S. 54,55) zeigte, sind die Kohlenwasserstoff-Gerüste des Adamantans bzw. Norbornans auch bei einer Reaktionstemperatur von 330°C stabil. Die Zersetzung dieser Gerüste muß also auf das Vorhandensein der Keto-Funktion zurückzuführen sein. Diese ermöglicht wohl die Bildung einer Oberflächenspezies derart, daß Palladium-Insertion in das Kohlenstoff-Gerüst erfolgen kann, die zu dessen vollständigem Abbau führt.

Möglicher Mechanismus der Deoxygenierung von Ketonen

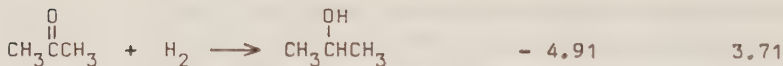
Reaktionswege zur Deoxygenierung eines Ketons sind in Schema 3 gezeigt:

Schema 3



Bei der Deoxygenierung eines Ketons könnte ein sekundärer Alkohol als Zwischenprodukt gebildet werden (1). Die thermodynamische Betrachtung der Deoxygenierung von Aceton (S. 47) zeigt, daß die Gesamtreaktion (Deoxygenierung des Ketons) zwar thermodynamisch begünstigt ist, die Hydrierung von Aceton zu i-Propanol bei höheren Temperaturen aber ungünstig wird ²²⁾:

$$\Delta G_R^{298} [\text{kcal/mol}] \quad \Delta G_R^{600} [\text{kcal/mol}]$$

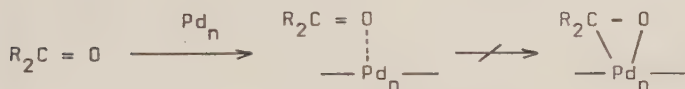


Da sekundäre Alkohole an Pd/SiO₂ unter den gleichen Reaktions-

bedingungen glatt deoxygeniert werden (S. 53), muß die Bildung von Alkoholen aus Ketonen der langsamste, d.h. geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt sein.

Für die Deoxygenierung von Ketonen werden auch Olefine als Intermediate vorgeschlagen ¹²¹⁾.

Für die direkte Deoxygenierung eines Ketons (2) kann an Palladium offensichtlich kein geeigneter Adsorbat-Komplex gebildet werden, in dem die Insertion eines oder mehrerer Palladium-Atome in die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung möglich ist.



Vergleich der Deoxygenierung von Ketonen an einem

Ni/Al₂O₃- bzw. Pd/SiO₂-Katalysator

Da die Deoxygenierung von Ketonen auch an dem in unserer Arbeitsgruppe gefundenem Ni/Al₂O₃-Katalysator durchgeführt werden kann ¹⁹⁾, sollen die Eigenschaften beider Katalysatoren miteinander verglichen werden.

Lineare aliphatische Ketone werden an Ni/Al₂O₃ schon bei niedrigen Reaktionstemperaturen (etwa 180°C) in hoher Ausbeute zum entsprechenden Kohlenwasserstoff deoxygeniert. An Pd/SiO₂ bereitet die Deoxygenierung der gleichen Ketone selbst bei hohen Reaktionstemperaturen (330°C) große Schwierigkeiten.

Die Deoxygenierung sterisch gehinderter Ketone verläuft an beiden Katalysatoren nur unbefriedigend. An $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ scheint die Reaktion leichter zu verlaufen als an Pd/SiO_2 .

Cyclische Ketone werden an $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in hoher Ausbeute zum entsprechenden cyclischen Kohlenwasserstoff deoxygeniert, an Pd/SiO_2 verläuft nur die Deoxygenierung des Cyclohexanons zufriedenstellend.

Von bicyclischen Ketonen bleibt Norbornanon als einziges an $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ unverändert. An Pd/SiO_2 können weder Norbornanon noch Adamantanon oder Campher deoxygeniert werden.

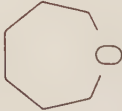
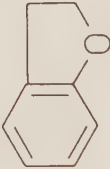
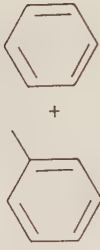
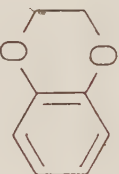
3.3.3. Ether

Alle Versuche wurden bei 330°C und Wasserstoff unter Normaldruck durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefaßt. Die Zahlen geben den relativen Anteil im Produktgemisch an (ermittelt aus GC).

Tab. 7: Deoxygenierung von Ethern an Pd/SiO₂ bei 330°C

Substrat	Produkt(e)	Ausbeute [%]
	+	80
		78
		90
	+	88
	+	89

Tab. 7 (Forts.): Deoxygenierung von Ethern an Pd/SiO₂ bei 330°C

Substrat	Produkt(e)	Ausbeute [%]
	Zersetzung	81
		
		
		95
		
	  + 1 : 0.1 : 0.3	79
		98

Die reduktive Spaltung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung eines linearen aliphatischen Ethers erfolgt glatt und führt in hoher Ausbeute zum entsprechenden Kohlenwasserstoff. Di-n-Heptylether liefert n-Heptan neben Spuren n-Hexan.

Bei der Deoxygenierung des Di-n-Heptylethers könnte die Verknüpfung zweier Alkylgruppen an Palladium erfolgen. Wie am Beispiel des Diethylethers gezeigt, ist dies ebenso wie die Deoxygenierung (S. 48) eine thermodynamisch begünstigte Reaktion ²²⁾:

$$\Delta G_R^{298} \text{ [kcal/mol]} \quad \Delta G_R^{600} \text{ [kcal/mol]}$$



Anders als bei α, ω -substituierten Diolen (S. 60) sind hier die beiden zu verknüpfenden Kohlenstoffatome auf Grund der Struktur des Substrats im Adsorbat-Komplex in einer geometrisch günstigen Anordnung zueinander. Offenbar erfolgt im Adsorbat-Komplex die Hydrierung der entstandenen Palladium-Alkylspezies schneller als deren Oberflächendiffusion aufeinander zu.

Trotz des sperrigen Adamantangerüsts, das einen erschwerten Zugang zur katalytischen Oberfläche erwarten läßt, werden der Adamantylmethyl- und Adamantyl-n-hexylether glatt zu Adamantan und Methan bzw. Adamantan und n-Hexan gespalten.

Die Spaltung eines Arylalkyl- und Diarylethers verläuft glatt, aber nicht selektiv. Bei der Deoxygenierung des Benzylmethylethers werden Toluol und Benzol (2.6 : 1) gebildet, ebenso bei der Deoxygenierung des Dibenzylethers (1.4 : 1). Anders als bei aliphatischen Ethern erfolgen hier

wie bei primären Alkoholen (S. 56), Kohlenstoff-Sauerstoff- und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Hydrogenolyse nebeneinander.

In der Reihe der cyclischen Ether wird keiner deoxygeniert. Während bei Tetrahydrofuran Zersetzung erfolgt, werden Pyran und Oxepan unverändert zurückerhalten.

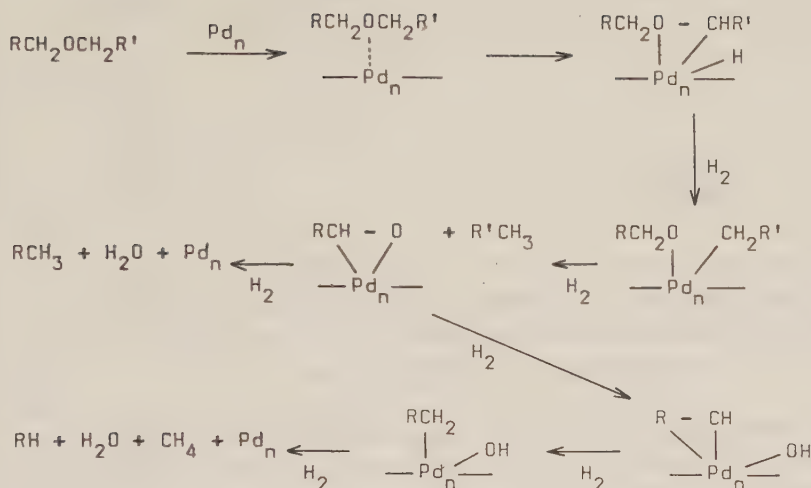
Der aromatische Kern in Benzofuran scheint einen geringen, aber wenig ausgeprägten aktivierenden Effekt auf die Spaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung auszuüben. Neben Benzofuran als Hauptbestandteil im Produktgemisch werden o-Xylol und Benzol gebildet.

In benzokondensiertem 1,4-Dioxan ist dagegen kein aktivierender Einfluß des aromatischen Kerns festzustellen. Dieser Ether wird unverändert zurückerhalten.

Möglicher Mechanismus der Deoxygenierung von Ethern

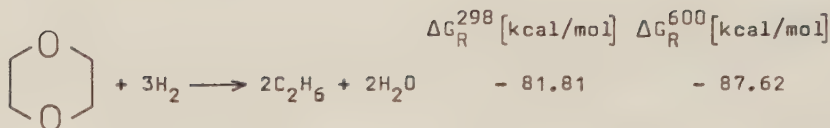
Die im Gegensatz zu aliphatischen bei aromatischen Ethern ausgeprägte Tendenz zur Spaltung nicht nur der Kohlenstoff-Sauerstoff-, sondern auch der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung sollte ein Hinweis auf die Bildung alkoholähnlicher Oberflächenpezies sein. Vermutlich führt wie bei primären Alkoholen Wechselwirkung eines der lone-pair-Elektronenpaare des Sauerstoffatoms mit Palladium zur nicht-dissoziativen Adsorption. Wie in Schema 4 gezeigt, führt dissoziative Adsorption zur Bildung einer Palladium-Alkoxy- und Palladium-Alkyl-Spezies:

Schema 4



Wie bei primären Alkoholen führt Palladium-Insertion in die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung zu deren Spaltung. Palladium-Insertion in die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung führt zur Verkürzung der Kohlenstoffkette um ein Kohlenstoff-Atom. Im Gegensatz zu primären aliphatischen Alkoholen scheint die Insertion in die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung bei aliphatischen Ethern erschwert zu sein, nicht aber bei aromatischen Ethern.

Die Stabilität cyclischer Ether muß, da eine zur Spaltung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung erforderliche α, β -Diadsorption erfolgen kann, und die Spaltung, wie für p-Dioxan gezeigt, thermodynamisch begünstigt ist, auf kinetische Ursachen zurückzuführen sein ²²⁾:

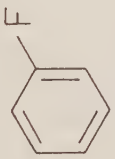
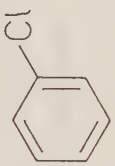


3.3.4. Halogenide

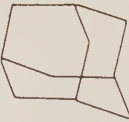
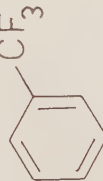
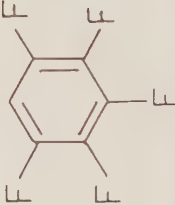
Alle Versuche wurden bei 330°C und Wasserstoff unter Normaldruck durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefaßt. Die angegebenen Zahlen geben die relativen Anteile im Produktgemisch an (ermittelt aus GC).

Durch Defluorierung gebildeter Fluorwasserstoff wird durch Einleiten in wässrige CaCl_2 -Lösung als CaF_2 gefällt. Durch Dechlorierung gebildeter Chlorwasserstoff wird durch Fällung als AgCl nachgewiesen. Zum Nachweis durch sein charakteristisches IR-Spektrum ¹²²⁾ wird eine IR-Gaszelle direkt mit dem Produkt-U-Rohr verbunden. Beim Aufwärmen kann Chlorwasserstoff direkt in die Meßzelle strömen. Bromwasserstoff wird als AgBr nachgewiesen.

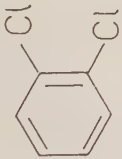
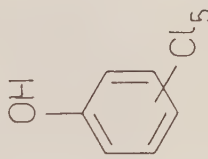
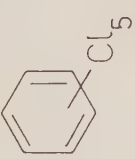
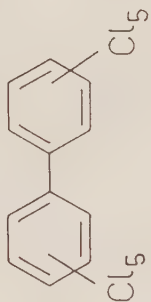
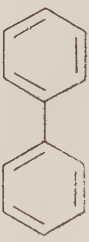
Tab. 8: Dehalogenierung von Halogeniden an Pd/SiO₂ bei 330°C

Substrat	Produkt(e)	Ausbeute [%]
		81
		85
		80
		92
		75
		95

Tab. 8 (Forts.): Dehalogenierung von Halogeniden an Pd/SiO₂ bei 330°C

Substrat	Produkt(e)	Ausbeute [%]
		79
		82
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$	siehe Text	58
		67
		78

Tab. 8 (Forts.): Dehalogenierung von Halogeniden an Pd/SiO₂ bei 330°C

Substrat	Produkt(e)	Ausbeute [%]
		91
		88
		83
		80

Tab. 8 (Forts.): Dehalogenierung von Halogeniden an Pd/SiO₂ bei 330°C

Substrat	Produkt(e)	Ausbeute [%]
$\text{Cl}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CCl}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	82
		80
	Zersetzung	80

Die Defluorierung eines aliphatischen und aromatischen Fluorids erfolgt glatt und führt in hoher Ausbeute zum entsprechenden Kohlenwasserstoff. Aus 1-Fluorheptan und Fluorbenzol werden n-Heptan bzw. Benzol gebildet.

Die Dechlorierung sämtlicher Chlorverbindungen liefert in hoher Ausbeute die entsprechenden Kohlenwasserstoffe. Aus n-Octylchlorid wird selektiv n-Octan gebildet. Tertiäre Halogenide werden trotz zu erwartender sterischer Hinderung leicht dechloriert. 1-Chloradamantan und t-Butylchlorid liefern Adamantan bzw. i-Butan. Durch hydrogenolytische Abspaltung von Chlor aus Chlorbenzol wird Benzol gebildet.

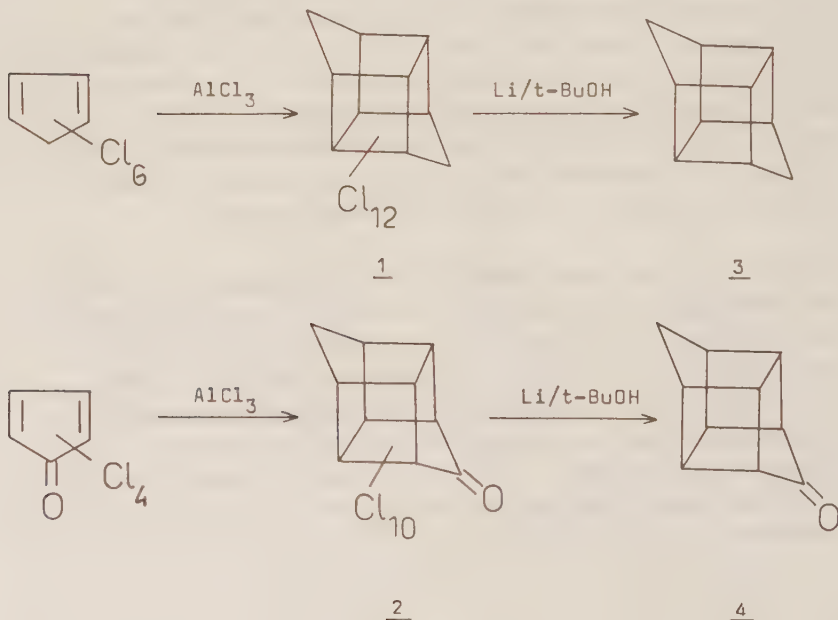
Durch Debromierung von 1-Brom-Hexan und 1-Brom-Adamantan entstehen n-Hexan bzw. Adamantan.

Die Kohlenstoff-Fluor-Hydrogenolyse in einer aliphatischen Perfluorverbindung bereitet Schwierigkeiten. Perfluoroctan-carbonsäure wird zwar decarboxyliert, nicht aber defluoriert. Auf Grund des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums muß auf einen partiellen Fluor-Wasserstoff-Austausch geschlossen werden. Dies wird durch die GC-Analyse bestätigt. Diese zeigt das Vorhandensein von mindestens 12 verschiedenen Verbindungen. Ein Hinweis auf nur partiellen Fluor-Wasserstoff-Austausch ist die für hochfluorierte Kohlenwasserstoffe charakteristische Flüchtigkeit. Das aufgefangene flüssige Reaktionsprodukt verdampft nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur ohne Rückstand.

Die Defluorierung aromatischer Polyfluorverbindungen verläuft ohne Probleme. Aus α , β , γ -Trifluortoluol wird allerdings kein Toluol durch Kohlenstoff-Fluor-Hydrogenolyse gebildet, sondern Benzol durch reduktive Abspaltung der CF_3 -Gruppe. Offensichtlich ist die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung so aktiviert, daß sie schneller als die Kohlenstoff-Fluor-Bindung hydrogenolysiert wird. Direkt an den aromatischen Kern gebundenes Fluor wie in Pentafluorbenzol wird leicht hydrogenolytisch abgespalten.

Die Kohlenstoff-Chlor-Hydrogenolyse in Polychlorverbindungen erfolgt ohne Probleme. Nach Dehalogenierung, d.h. "Entgiftung" (S. 4), werden diese Verbindungen wieder für synthetische Zwecke verwendbar ¹²³). Pentachlorphenol, Hexachlorbenzol und Perchlorbiphenyl liefern Benzol bzw. Biphenyl. Neben Dechlorierung des Hexachlorcyclopentadiens erfolgt Hydrierung des Cyclopentadiens zu Cyclopentan. Der als Katalysatorgift bekannte Chlorwasserstoff bleibt ohne Einfluß auf die Hydriereigenschaften des Palladiums. Hexachloraceton wird selektiv zu Aceton dechloriert. Offenbar üben die Chloratome keinen aktivierenden Einfluß auf die Hydrogenolyse der Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung eines Ketons aus. Diese erwies sich an Pd/SiO₂ als weitgehend stabil (S. 70).

Wegen ihrer leichten Zugänglichkeit sind die Dimere des Perchlorcyclopentadiens und Perchlorcyclopentadienons, "Mirex" 1 bzw. "Kepon" 2 attraktive Ausgangsverbindungen zur Herstellung des Pentacyclodecans 3 bzw. Pentacyclodecanons 4 ¹²⁴).



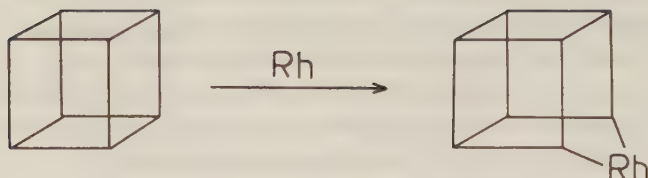
Durch Dehalogenierung von "Mirex" mit Li in t-Butanol konnte Pentacyclodecan 3 hergestellt werden (30%) neben Dicyclopentadien (56%) als Hauptprodukt. Durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen sind sämtliche partiell dehalogenierte Pentacyclodecan- bzw. Pentacyclodecanonsysteme hergestellt worden ¹²⁵). Auf Grund der beschriebenen Stabilität des Pentacyclodecans 3 (während 5h im zugeschmolzenen Glasröhrchen bei 300°C bleibt es unverändert), war die Dehalogenierung von Perchlorpentacyclodecan 1 in der Gasphase ein erfolgversprechender Weg zur Herstellung von Pentacyclodecan 3. Wegen der relativen Stabilität der Ketofunktion an Pd/SiO₂ bestand weiterhin die Möglichkeit der selektiven Dehalogenierung des Perchlorpentacyclodecanons 2 zu Pentacyclodecanon 4.

Das bei einem Dehalogenierungsversuch von "Mirex" erhaltene kristalline Reaktionsprodukt zeigt einen m/e = 128-Peak. Dieser muß auch auf Grund des ¹H-NMR Naphthalin zugeordnet werden. Edukt oder partielle Dechlorierungsprodukte können nicht nachgewiesen werden. Offensichtlich erfolgt unter den gegebenen Reaktionsbedingungen unter Abgabe von 2 mol Wasserstoff Umlagerung des Pentacyclodecansystems zum thermodynamisch stabileren Naphthalingerüst.

Da diese Umlagerung möglicherweise durch die hohe Reaktionstemperatur (330°C) begünstigt wird, wurde die Dehalogenierung des Perchlorpentacyclodecans bei niedriger Reaktionstemperatur durchgeführt.

Die Dehalogenierung bei 180°C wurde wegen des geringen Dampfdrucks des Edukts im Wasserstrahlvakuum (etwa 10mm Hg-Säule) durchgeführt. Auch unter diesen Reaktionsbedingungen erfolgte neben vollständiger Dechlorierung die Umlagerung des Pentacyclodecansystems zu Naphthalin.

Die Umlagerung des Pentacyclodecansystems wird wahrscheinlich durch die Insertion von Palladium in eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung eingeleitet. Eine solche Insertion wird von Eaton für die Umsetzung des Cubans mit Rhodium diskutiert ¹²⁶):



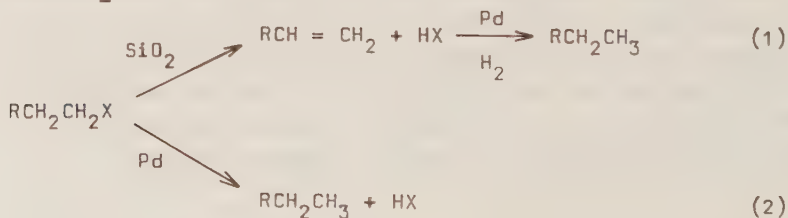
Es ist zu erwarten, daß auch eine Insertion des Palladiums in das ähnliche Bishomocubansystem erfolgen kann.

Dehalogenierungsversuche von Perchlorpentacyclodecanon verliefen völlig ergebnislos. Da nur sehr wenig flüssiges, nicht weiter untersuchtes Reaktionsprodukt erhalten wird, muß weitgehende Zersetzung der Verbindung auf der Katalysatoroberfläche erfolgen. Dies wird durch den außergewöhnlich hohen Kohlenstoff-Gehalt des Katalysators (qualitative Analyse: 15% C) bestätigt (S. 24).

Möglicher Mechanismus der Hydrogenolyse einer Kohlenstoff-Halogen-Bindung

In Schema 5 sind mögliche Reaktionswege der Dehalogenierung gezeigt:

Schema 5



Dehydrohalogenierung (1) im Adsorbat-Komplex würde zu einer olefinischen Oberflächen-Spezies führen, die an Palladium zum Kohlenwasserstoff hydriert wird.

Beim Überleiten von 1-Octylchlorid über SiO_2 bei 330°C im Wasserstoffstrom wird neben Oct-(1)en wenig unverändertes Ausgangsmaterial gefunden. Das an SiO_2 durch Dehydrohalogenierung gebildete Olefin kann an Pd/SiO_2 auch bei niedriger Temperatur nicht nachgewiesen werden, da es wohl sofort an Palladium hydriert wird.

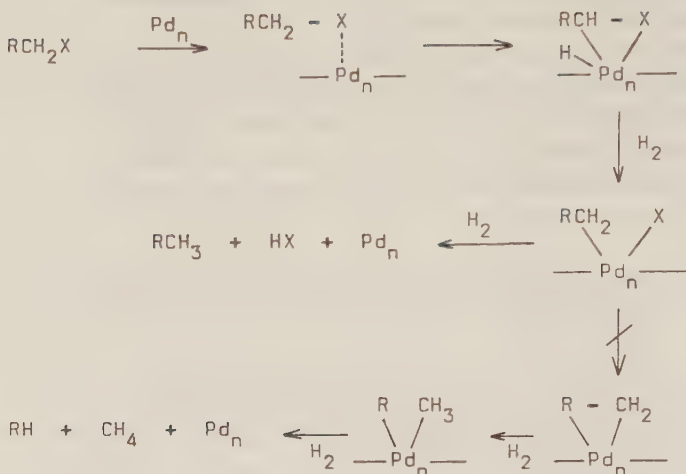
Die Eliminierung von Chlorwasserstoff aus gasförmigem 1,2-Dichlor-1,2-diphenylethan an CaCl_2 oder CaO ist bekannt (127).

Der stufenweise Mechanismus, Dehydrohalogenierung an SiO_2 und Hydrierung des Olefins an Palladium, ist typisch für eine bifunktionelle Reaktion (S. 20).

Die glatt verlaufende Dehalogenierung von 1-Chloradamantan muß durch direkte, palladium-katalysierte Dehalogenierung erfolgen. Die Bildung einer olefinischen Oberflächen-Spezies ist in diesem Fall nicht wahrscheinlich.

Die palladium-katalysierte Dehalogenierung (2) könnte wie in Schema 6 gezeigt, ablaufen. Die Reaktionswege für die Abspaltung von Fluor, Chlor und Brom können durchaus verschieden sein, bedingt durch deren verschiedenen Elektro-negativitäten und Atomradien.

Schema 6

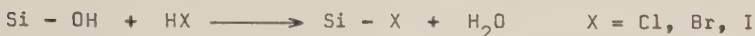


Wahrscheinlich führt Wechselwirkung eines der lone-pair-Elektronenpaare des Halogenatoms zur nicht dissoziativen Adsorption an Palladium. α , β -Diadsorption ermöglicht Palladium-Insertion in die Kohlenstoff-Halogen-Bindung. Spaltung der Palladium-Alkyl-Bindung durch Wasserstoff führt zu den beobachteten Reaktionsprodukten.

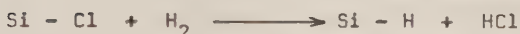
Anders als bei primären Alkoholen erfolgt bei Halogeniden offensichtlich keine Palladium-Insertion in die aktivierte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, da das Kohlenstoffgerüst erhalten bleibt. Vermutlich ist der aktivierende Effekt keines der Halogenatome auf diese Bindung ausreichend, um die zur Spaltung erforderliche Palladium-Insertion zu ermöglichen.

Einfluß von Halogen-Wasserstoff auf den Katalysator

Oberflächen-Hydroxyl-Gruppen des SiO_2 werden leicht durch Halogen ausgetauscht ¹²⁸⁾:



Das Halogen kann durch H_2 oder H_2O -Dampf teilweise wieder entfernt werden. Bei hoher Temperatur reagiert die Silicium-Chlor-Bindung mit Wasserstoff unter Bildung von Silan ¹²⁸⁾:



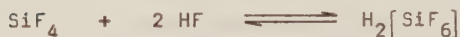
Mit Chlorwasserstoff in der Gasphase behandelter $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator zeichnet sich durch erhöhte Crack- und Isomerisierungsaktivität aus ³³⁾.

Am selbst hergestellten Pd/SiO_2 -Katalysator wird Chlorwasserstoff bei Temperaturen bis etwa 100°C adsorbiert. Mit zunehmender Temperatur erfolgt Desorption (nachgewiesen als AgCl). Nach 4h im Wasserstoffstrom bei 430°C kann kein HCl mehr nachgewiesen werden.

Die Hydrieraktivität des Pd/SiO_2 -Katalysators ist blockiert, solange HCl adsorbiert ist. Bei 100°C wird Hept-(1)en nur teilweise hydriert (Olefin-Bande im IR-Spektrum). Das Verhältnis n-Heptan zu Hept-(1)en wurde nicht bestimmt. Desorption von Chlorwasserstoff (4h bei 430°C im Wasserstoffstrom) führt zur völligen Wiederherstellung der Hydrieraktivität. Bei 100°C wird Hept-(1)en zu n-Heptan hydriert.

Bildung von Fluorwasserstoff aus Polyfluorverbindungen (z.B. Pentafluorbenzol) führt zu starker Auswaschung von

in Wasser und organischen Solvenzien unlöslichem Material aus der Katalysatorzone. Dabei dürfte es sich um Abscheidung von Kieselsäure handeln. Durch Einwirkung eines großen Überschusses wässriger Flußsäure auf Silikate entsteht Hexafluorokieselsäure ¹²⁹):



Die Bildung von Hexafluorokieselsäure muß wohl auch in der Gasphase erfolgen. Zersetzung der Säure in der kälteren Reaktionszone führt in Gegenwart von Wasser (das aus dem Trägermaterial stammt) zu der beobachteten Kieselsäureabscheidung.

Die Bildung von Flußsäure führt auch zur Verätzung der Glasteile der Strömungsapparatur.

Auf Grund des Silicium-Transports aus der Katalysatorzone kommt es zur allmählichen Palladium-Anreicherung des Katalysators.

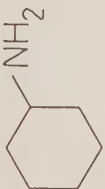
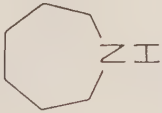
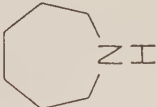
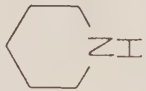
Ein dadurch möglicher Einfluß auf den Ablauf der katalysierten Reaktion wurde nicht beobachtet.

3.3.5. Stickstoff - Verbindungen

Alle Versuche wurden bei 330°C und Wasserstoff unter Normaldruck durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefaßt. Die Zahlen geben den relativen Anteil im Produktgemisch an (ermittelt aus GC).

Bei der reduktiven Spaltung der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung gebildeter Ammoniak wurde mit Neßlers Reagenz nachgewiesen ¹²⁹).

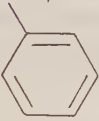
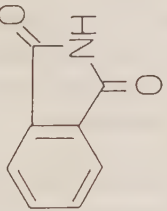
Tab. 9: Denitrogenierung N-haltiger Verbindungen an Pd/SiO₂ bei 330°C

Substrat	Produkt(e)	Ausbeute [%]
		83
		71
		78
		65
		80

Tab. 9 (Forts.): Denitrogenierung N-haltiger Verbindungen an Pd/SiO₂ bei 330°C

Substrat	Produkt(e)	Ausbeute [%]
	+	90
		a)
	+	83
	+	89

Tab. 9 (Forts.): Denitrogenierung N-haltiger Verbindungen an Pd/SiO₂ bei 330°C

Substrat	Produkt(e)	Ausbeute [%]
	 +  +  11 : 7 : 1	80
	 +  + nicht identifiziert 1 : 4 : 8	20
	nicht identifiziert	23

a) nicht bestimmt, siehe Text

Die reduktive Spaltung der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung primärer und sekundärer Amine führt in hoher Ausbeute zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen. Aus n-Heptylamin und Di-pentylamin werden n-Heptan bzw. n-Pentan gebildet. Die Desaminierung des Cyclohexylamins ist von der Dehydrierung des wohl zunächst gebildeten Cyclohexans begleitet.

Sekundäre cyclische aliphatische Amine werden nicht desaminiert. Hexamethylenimin wird unverändert zurückerhalten. n-Hexan als erwartetes Hydrogenolyseprodukt kann nicht nachgewiesen werden. Bei Piperidin, das ebenfalls zurückerhalten wird, werden wohl Spuren Pyridin gebildet. Die genaue Identifizierung war nicht möglich.

Die Desaminierung aromatischer Amine verläuft zwar vollständig, aber nicht selektiv. In Benzylamin ist die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung durch den aromatischen Kern offenbar so aktiviert, daß sie an Palladium gespalten werden kann. Als Reaktionsprodukte werden daher Toluol neben wenig Benzol gebildet.

Die reduktive Abspaltung der Nitrogruppe in Nitrobenzol führt in nur geringer Ausbeute zu Benzol. Nach kurzer Reaktionszeit kommt es zur Blockierung des Wasserstoff-Flusses in der Strömungsapparatur wegen Zusammenbackens des Katalysators. Der Grund hierfür ist unbekannt. Möglicherweise spielt die Wechselwirkung der Nitro-Funktion mit dem polarem Trägermaterial (SiO_2) eine Rolle.

Die Hydrogenolyse der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung bereitet an Pd/SiO_2 Schwierigkeiten. Bei allen untersuchten Nitrilen wird Edukt im Produktgemisch gefunden.

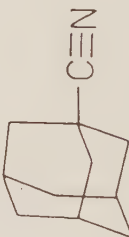
Bei aliphatischen Nitrilen erfolgt reduktive Abspaltung der Nitrilfunktion, während bei aromatischen Nitrilen auch die Hydrogenolyse der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung beobachtet wird. So liefern n-Octylnitril und 1-Adamantancarbonsäurenitril neben unverändertem Ausgangsmaterial n-Heptan bzw. Adamantan, während aus Benzonitril neben Benzol auch Toluol gebildet wird.

Der Reaktionsverlauf von Amiden und Lactamen ist äußerst unbefriedigend und liefert schlechte Ausbeuten. Während bei Phthalimid die Reaktionsprodukte nicht identifiziert werden konnten, werden bei n-Heptylsäureamid neben nicht identifiziertem Material n-Heptan und n-Hexan nachgewiesen.

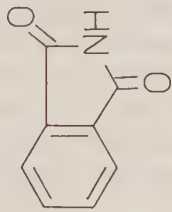
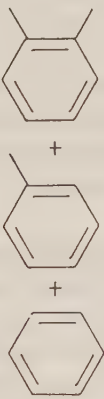
Denitrogenierung N-haltiger Verbindungen an Pd/C bei 330⁰C

Für diese Versuche wurde ein kommerziell erhältlicher Pd/C-Katalysator verwendet (10% Pd; Merck). Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 10 zusammengefaßt. Die Zahlen geben den relativen Anteil im Produktgemisch an (ermittelt aus GC).

Tab. 10: Denitrogenierung von N-Verbindungen an Pd/C (10%) bei 330°C

Substrat	Produkt(e)	Ausbeute [%]
		90
		88
		89
	 + 	79
	 + 	89

Tab. 10 (Forts.): Denitrogenierung von N-Verbindungen an Pd/C (10%) bei 330°C

Substrat	Produkt(e)	Ausbeute [%]
	 1 : 1.2	70
	 1 : 2 : 1.8	59

Primäre aliphatische Amine werden an Pd/C und Pd/SiO₂ gleichermaßen desaminiert. Der Wechsel von polarem (SiO₂) zu unpolarem (C) Trägermaterial erweist sich zur Denitrogenierung von Nitro-Verbindungen, Nitrilen und Amiden als Vorteil. Die reduktive Abspaltung der Nitro-Gruppe in Nitrobenzol oder 1-Nitroadamantan führt in hoher Ausbeute zu Benzol bzw. Adamantan. Der nachgewiesene Ammoniak (Naglers Reagenz) ist kein Beweis für die intermediäre Bildung eines Amins. Die Reduktion der Nitrogruppe könnte auch durch deren direkte Abspaltung auf der Katalysatoroberfläche erfolgen.

Die Denitrogenierung von Nitrilen verläuft an Pd/C zwar vollständig, aber nicht selektiv. Neben der reduktiven Abspaltung der Nitrilfunktion erfolgt auch die Hydrogenolyse der C $\equiv$ N-Bindung. Aus n-Octylnitril werden n-Octan und n-Heptan (1.3 : 1) gebildet, aus 1-Adamantancarbonsäurenitril 1-Methyladamantan und Adamantan (1 : 3).

Bei der Denitrogenierung eines Amids und Lactams werden Kohlenwasserstoffe gebildet, in denen das Carboxyl-Kohlenstoffatom teilweise erhalten bleibt. Daneben wird der der reduktiven Abspaltung der Amid-Funktion entsprechende Nor-Kohlenwasserstoff gebildet. Die Defunktionalisierung von n-Heptylsäureamid liefert n-Hexan neben n-Heptan (1 : 1.2)

Freie Carbonsäuren werden stets decarboxyliert ²⁰⁾. Der Ersatz der Hydroxylgruppe der freien Carbonsäure durch die Aminogruppe im Carbonsäureamid begünstigt offensichtlich die Bildung einer Oberflächenspezies, in der, zumindest teilweise, die Hydrogenolyse der C = O-Bindung neben der Spaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung erfolgen kann. Möglicherweise wird die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Hydrogenolyseaktivität des Palladiums durch den Einfluß des als Katalysatorgift bekannten Ammoniaks beeinträchtigt.

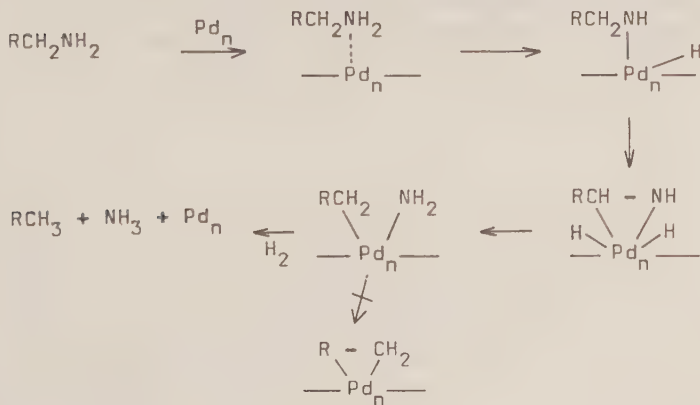
Möglicher Mechanismus der C - N - Hydrogenolyse

Die Adsorption von NH_3 wurde an Einkristallflächen verschiedener Metalle untersucht. An $\text{Ni} [110]$ erfolgt bei tiefer Temperatur nicht-dissoziative Adsorption durch Wechselwirkung des lone-pair-Elektronenpaares des Stickstoffatoms mit der Nickeloberfläche ¹³⁰). Bei 300°C führt dissoziative Adsorption zur Bildung von NH_2 - und NH -Spezies an Nickel. Die Beteiligung des lone-pair-Elektronenpaares des Stickstoffatoms wird auch bei der nicht-dissoziativen Adsorption des Ammoniaks an einer $\text{Pt} [111]$ -Fläche beobachtet ¹³¹).

Bei der Adsorption von Acetonitril an Nickel- und Palladium-Filmen können zwei verschiedene Spezies gebildet werden. Sowohl die Adsorption über das Stickstoff-Atom als auch durch das π -System der $\text{C} \equiv \text{N}$ -Bindung ist möglich ¹³²).

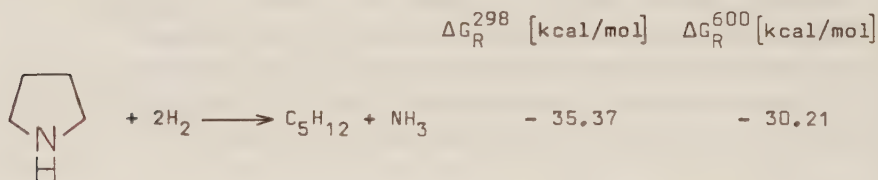
An SiO_2 wird bei 330°C n-Heptylamin unverändert zurückerhalten. Zumindest im ersten Schritt ist zum Ablauf der Kohlenstoff-Stickstoff-Hydrogenolyse Palladium notwendig. Für die Desaminierung eines primären aliphatischen Amins wird der in Schema 7 gezeigte Ablauf vorgeschlagen:

Schema 7



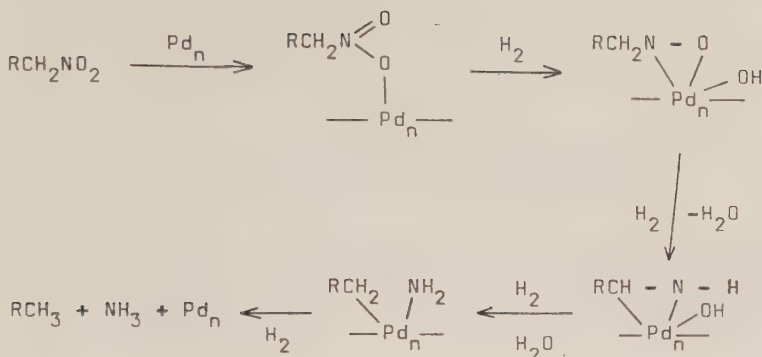
Nicht-dissoziative Adsorption des Amins erfolgt durch Wechselwirkung des lone-pair-Elektronenpaares des Stickstoffatoms mit Palladium. Spaltung einer Stickstoff-Wasserstoff-Bindung führt zur Bildung einer stickstoffgebundenen Alkylspezies. Bildung einer α, β -diadsorbierten Spezies ermöglicht die zur Spaltung der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung erforderliche Palladium-Insertion. Offensichtlich ist der aktivierende Einfluß des Stickstoffatoms auf die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung zu gering, um die Insertion von Palladium zu ermöglichen. Im Gegensatz zu primären Alkoholen wird daher wie bei Halogeniden kein Nor-Kohlenwasserstoff gebildet.

Die Stabilität cyclischer Amine muß auf kinetische Ursachen zurückgeführt werden. Wie am Beispiel des Pyrrolidins gezeigt, ist die Hydrogenolyse eines cyclischen Amins eine thermodynamisch begünstigte Reaktion ²²⁾:



Für die Abspaltung der Nitrogruppe wird Hydrierung zu einer intermediären Aminogruppe angenommen. Dies ist in Schema 8 gezeigt:

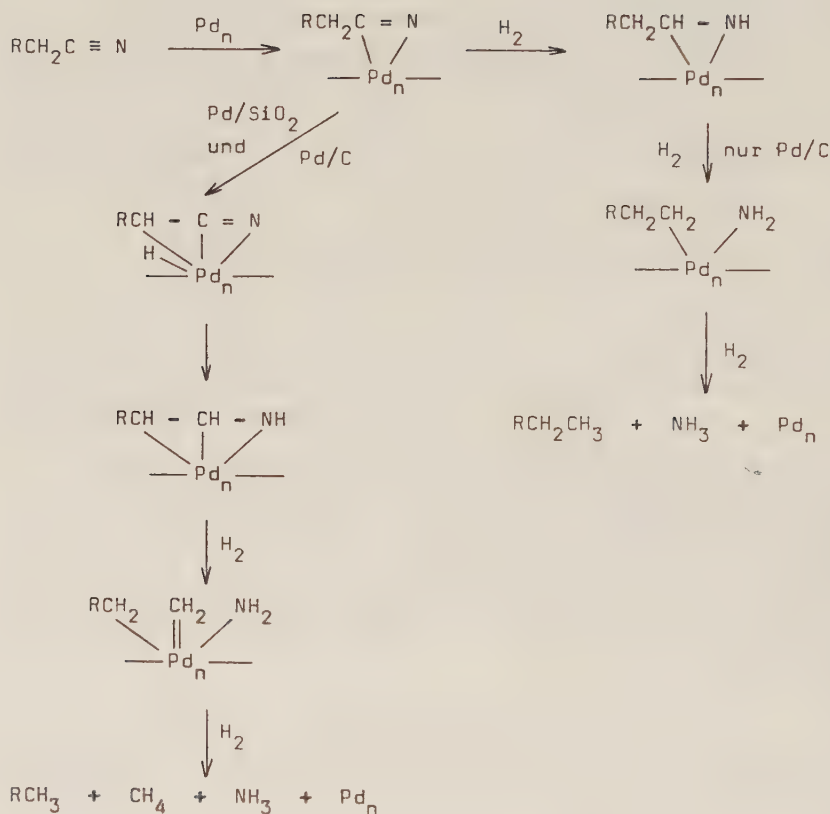
Schema 8



Die Produkt-Bildung aus Nitrilen könnte durch den in Schema 9 gezeigten Mechanismus erklärt werden. Dabei muß berücksichtigt werden, daß an Pd/SiO_2 im Gegensatz zu Pd/C keine reduktive Spaltung der $\text{C} \equiv \text{N}$ -Bindung erfolgt.

Primäre Wechselwirkung des Nitrils über das π -System führt wohl an beiden Katalysatoren zur Bildung einer imin-artigen Oberflächenspezies.

Schema 9



Hydrierung der imin-artigen Oberflächenspezies führt an beiden Katalysatoren zu der bei Aminen postulierten α, β -diadsorbierten Spezies. In dieser führt Palladium-Insertion in die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung zu deren Spaltung. Dieser Schritt scheint im Gegensatz zu Pd/C an

Pd/SiO₂ gehemmt zu sein, da hier die reduktive Spaltung der C ≡ N-Bindung nicht beobachtet wird.

Der Einfluß von NH₃ auf den Katalysator und die katalysierte Reaktion

IR-Untersuchungen zeigen, daß Oberflächen-Hydroxyl-Gruppen von SiO₂ beim Überleiten von Ammoniak durch NH₂-Gruppen ausgetauscht werden ¹³³⁾:



Pines et al. zeigten, daß durch NH₃-Behandlung die für saure Oberflächen typischen Umlagerungsreaktionen unterdrückt werden. So erfolgen an mit NH₃ behandeltem Al₂O₃ bei der Dehydratisierung von Bornanol keine unerwünschten Umlagerungen des Kohlenstoffgerüsts ¹³⁴⁾.

N-haltige Verbindungen verändern die katalytische Oberfläche eines Pd/SiO₂-Katalysators beträchtlich. W.F. Maier fand nach Behandlung mit Trimethylamin eine drastische Verringerung der katalytischen Oberfläche eines Pd/SiO₂-Katalysators. Nach der Hydrodenitrogenierung von Indol verliert der Katalysator seine Hydrogenolyse-, nicht aber seine Hydrieraktivität ¹³⁵⁾.

Um den Einfluß von Ammoniak auf den Pd/SiO₂-Katalysator zu untersuchen, wurde Ammoniak bei 100°C während 2h über einen frisch aktivierten Katalysator geleitet. Anschließend wurde Ammoniak durch Wasserstoff verdrängt. Nach 4h im Wasserstoffstrom bei 100°C konnte kein Ammoniak mehr nachgewiesen werden (Naßlers Reagenz ¹²⁹⁾). Langsames Aufheizen des Kata-

lysators bewirkte Ammoniak-Desorption bei etwa 240°C . Nach 2h im Wasserstoffstrom bei 330°C konnte kein Ammoniak mehr nachgewiesen werden. Die Adsorption von Ammoniak an Pd/SiO_2 ist also temperaturabhängig und reversibel.

Bei einer Reaktionstemperatur von 330°C erfolgt nach vollständiger Ammoniak-Desorption keine Decarboxylierung von n-Heptylsäure zu n-Hexan. n-Heptylsäure wird auch nach 4 stündiger Aktivierung bei 430°C im Wasserstoffstrom unverändert zurückerhalten. Der Verlust der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Hydrogenolyseaktivität des Pd/SiO_2 -Katalysators ist nach Ammoniak-Behandlung irreversibel.

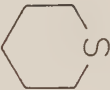
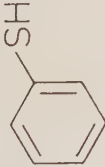
Solange bei Reaktionstemperaturen gearbeitet wird, bei denen Ammoniak adsorbiert ist (bis 240°C) erfolgt keine Hydrierung eines Olefins. Nach 4h bei 330°C im Wasserstoffstrom wird cis-Hept-(2)en vollständig zu n-Heptan hydriert, sowohl bei 330°C als auch bei 180°C . Der Verlust der Hydrieraktivität des Pd/SiO_2 -Katalysators ist reversibel: nach Desorption von Ammoniak ist sie wieder voll hergestellt.

3.3.6. Schwefel - Verbindungen

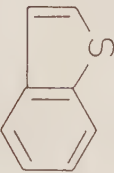
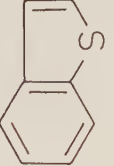
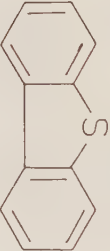
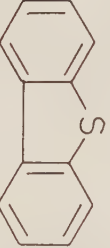
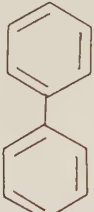
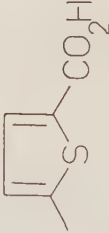
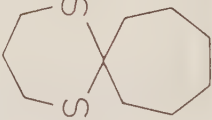
Alle Versuche wurden bei 330°C und Wasserstoff unter Normaldruck durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengefaßt. Die Zahlen geben die relativen Anteile im Produktgemisch an (ermittelt aus GC).

Bei der Hydrogenolyse der Kohlenstoff-Schwefel-Bindung gebildeter Schwefelwasserstoff kann durch Auswaschen der aufgefangenen Reaktionsprodukte mit wässriger AgNO_3 -Lösung nachgewiesen werden (Bildung von Ag_2S).

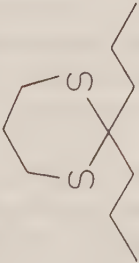
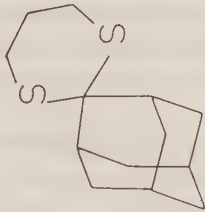
Tab. 11: Desulfurierung S-haltiger Verbindungen an Pd/SiO₂ bei 330°C

Substrat	Produkt(e)	Ausbeute [%]
		89
		90
		89
		91
	 +  2.5 : 1	80

Tab. 11 (Forts.): Desulfurierung S-haltiger Verbindungen an Pd/SiO₂ bei 330°C

Substrat	Produkt(e)	Ausbeute [%]
	 +  5 : 1	79
	 +  3 : 1	86
	 +  2.8 : 1	75
		78

Tab. 11 (Forts.): Desulfurierung S-haltiger Verbindungen an Pd/SiO₂ bei 330°C

Substrat	Produkt(e)	Ausbeute [%]
		70
		84

Offenkettige aliphatische Thiole werden glatt und in hoher Ausbeute zum entsprechenden Kohlenwasserstoff desulfuriert. Aus n-Octyl- und n-Heptylthiol werden n-Octan bzw. n-Heptan gebildet. Im Gegensatz zu primären Alkoholen werden bei Thiolen keine Nor-Kohlenwasserstoffe durch Hydrogenolyse einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung gebildet.

Pentamethylensulfid, ein cyclischer Thioether, wird wie sein Sauerstoffanaloges (Pyran) an Pd/SiO_2 unverändert zurückerhalten (S. 76). Desulfurierungsprodukt (n-Pentan) wird selbst in Spuren nicht gebildet.

Von den untersuchten aromatischen Schwefelverbindungen wird als einzige Thiophenol glatt zu Benzol desulfuriert. Die Hydrogenolyse der Kohlenstoff-Schwefel-Bindung in schwefelhaltigen aromatischen Heterocyclen bereitet Schwierigkeiten. Im Falle des 2-Methylthiophens wird das Hydrogenolyseprodukt (n-Pentan) nur als kleiner Anteil im Produktgemisch neben unverändertem Edukt gefunden. 2-Methyl-tetrahydrothiophen als Hydrierungsprodukt des 2-Methylthiophens kann nicht nachgewiesen werden. Vermutlich ist die Dehydrierung des Tetrahydrothiophens gegenüber der Hydrierung des Thiophens unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen thermodynamisch begünstigt.

2-Methyl-thiophen-5-carbonsäure wird zu 2-Methylthiophen decarboxyliert. n-Pentan als Hydrogenolyseprodukt wird als kleiner Anteil im Produktgemisch gefunden. Da im Produktgemisch 2-Methylthiophen und n-Pentan in etwa der gleichen Menge vorhanden sind, wie beim Versuch mit 2-Methylthiophen selbst, scheint die Carboxylgruppe keinen die Desulfurierung des Thiophensystems begünstigenden Effekt auszuüben.

Dies gilt auch für die aromatischen Kerne in Benzo- bzw. Dibenzothiophen. Hier werden die Desulfurierungsprodukte, Ethylbenzol bzw. Biphenyl, in noch kleinerer Menge gebildet

als bei 2-Methylthiophen. Die Anwesenheit zweier aromatischer Kerne scheint die Desulfurierung stärker zu begünstigen als nur einer.

Die Thioketale des Cycloheptanons, 4-Heptanons und Adamantanons werden vollständig zu Cycloheptan, n-Heptan bzw. Adamantan gespalten.

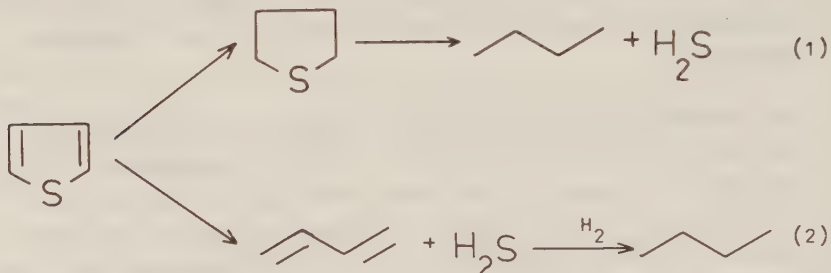
Die Überführung von Thioketalen in Kohlenwasserstoffe wird üblicherweise in Lösung mit Raney-Nickel durchgeführt ⁷⁷⁾ (S. 36). Mit einem Pd/SiO₂-Katalysator kann die Thioketal-Spaltung auch in der Gasphase durchgeführt werden. Da sich Ketone am Pd/SiO₂-Katalysator als weitgehend stabil erwiesen (S. 70), können sie auf dem Umweg der Thioketale in Kohlenwasserstoffe überführt werden. Die Bildung von Thioketalen aus Ketonen bereitet im allgemeinen keine Schwierigkeiten ¹³⁶⁾.

Möglicher Mechanismus der Desulfurierung

Im Rahmen der Entwicklung von Desulfurierungs-Katalysatoren ist der Mechanismus der Desulfurierung insbesondere von schwefelhaltigen Heterocyclen wie Thiophen, Benzothiophen, Dibenzothiophen sowie deren Methyl-Derivaten eingehend untersucht worden.

Trotz umfangreicher experimenteller Daten ist dieser Mechanismus an Co-Mo-Al₂O₃-Katalysatoren keineswegs geklärt. Zum Teil widersprüchliche experimentelle Aussagen verschiedener Experimentatoren sind wohl auf die unterschiedlichen Herstellungsweisen der Katalysatoren zurückzuführen. Dies zeigt eindrucksvoll die Schwierigkeit zuverlässiger mechanistischer Aussagen über den Ablauf einer Oberflächenreaktion. Für Thiophen werden zwei Wege der zu n-Butan führenden Kohlenstoff-Schwefel-Hydrogenolyse diskutiert:

- 1) Hydrierung zu Tetrahydrothiophen mit anschließender Kohlenstoff-Schwefel-Hydrogenolyse zu n-Butan oder
- 2) Kohlenstoff-Schwefel-Hydrogenolyse zu Butadien-(1.3) und anschließende Hydrierung zu n-Butan:



Nach einer von F. Ruette et al. durchgeführten CNDO-Studie mit einem vereinfachten Katalysatormodell können wohl beide Wege nebeneinander ablaufen ¹³⁷⁾.

Eine andere theoretische Studie zeigte, daß die Adsorption des Thiophens an einem Co-Mo-Al₂O₃-Katalysator über das Schwefelatom an eine Anionenleerstelle gegenüber der Adsorption über das π -System energetisch bevorzugt ist ¹³⁸⁾. Auch im Falle des Mechanismus der Desulfurierung von Benzo-thiophen gilt das für Thiophen Dargelegte.

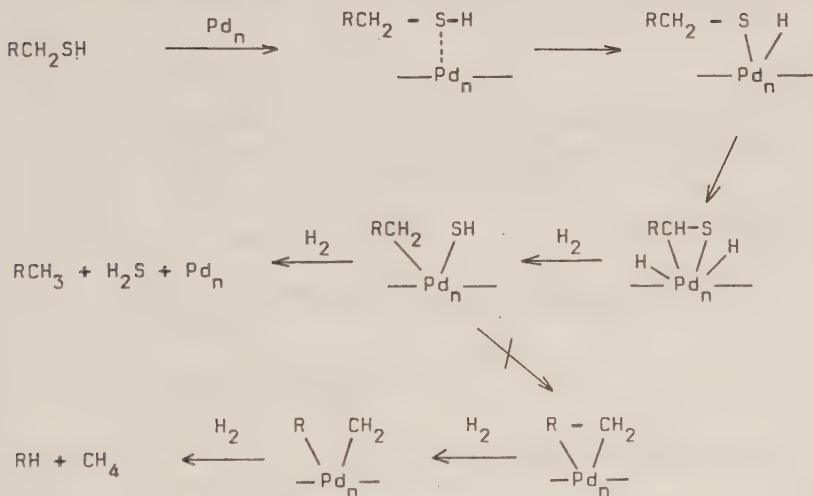
An Dibenzothiophen und seinen Methylderivaten konnten G.H. Singhal et al. zeigen, daß Elektronendichte am Schwefelatom und Substitutionsmuster im Substrat den Reaktionsweg bestimmen ¹³⁹⁾. In Substraten mit hoher Elektronendichte am Schwefelatom erfolgt Adsorption direkt über das Schwefelatom, bei geringer Elektronendichte scheint vor der Adsorption über das Schwefelatom eine Hydrierung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung im Aromaten zu erfolgen.

Ob diese an einem Co-Mo-Al₂O₃-Katalysator diskutierten Reaktionswege auch bei der Desulfurierung an einem Pd/SiO₂-

Katalysator gültig sind, kann nicht beantwortet werden. Da n-Octylmercaptan an SiO_2 bei 330°C unverändert zurück- erhalten wird, muß zumindest für den ersten Schritt der Kohlenstoff-Schwefel-Hydrogenolyse Palladium notwendig sein.

Für die Schwefel-Kohlenstoff-Hydrogenolyse eines Thiols muß ein den Alkoholen ähnlicher Ablauf angenommen werden. Dies ist in Schema 10 gezeigt.

Schema 10

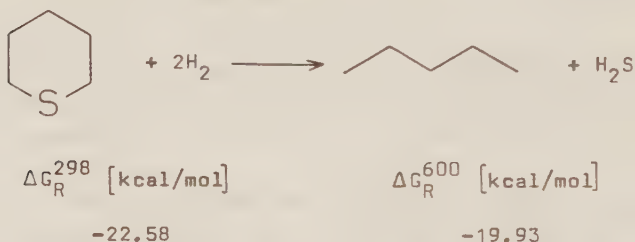


Wechselwirkung eines der lone-pair-Elektronenpaare des Schwefelatoms mit Palladium führt zur nicht-dissoziativen Adsorption. Bei genügend starker Wechselwirkung führt Spaltung der Schwefel-Wasserstoff-Bindung zur Bildung einer der Alkoxy Spezies entsprechenden Schwefelspezies. Insertion eines oder mehrerer Palladium-Atome in die Schwefel-Kohlenstoff-

Bindung führt zu deren Spaltung.

Offensichtlich ist auf Grund der im Vergleich zu Sauerstoff geringeren Elektronegativität des Schwefels der aktivierende Einfluß auf die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung zu gering, um die zur Spaltung notwendige Palladium-Insertion zu ermöglichen. Im Gegensatz zur Deoxygenierung eines primären Alkohols wird bei der Desulfurierung seines Schwefel-Analogen daher kein Nor-Kohlenwasserstoff gebildet.

Wie am Beispiel des Pentamethylensulfids gezeigt, ist die Spaltung eines cyclischen Thioethers eine thermodynamisch begünstigte Reaktion ²²⁾. Ihr Ausbleiben am Pd/SiO₂-Katalysator hat wohl kinetische Ursachen:



Einfluß von H₂S auf den Katalysator

Als Katalysatorgift führt Schwefelwasserstoff zu teilweisem oder vollständigem Aktivitätsverlust vieler Katalysatoren ⁴²⁾. Andererseits erreichen Co-Mo-Al₂O₃-Katalysatoren durch Überleiten von Schwefelwasserstoff oder anderer schwefelhaltiger Verbindungen ("presulfiding") höhere Desulfurierungsaktivität gegenüber Schwefel-Heterocyclen als unbehandelte Katalysatoren ¹⁴⁰⁾. Durch "presulfiding" werden Hydroxyl-

Gruppen des Trägermaterials leicht und reversibel durch Thiol-Gruppen ausgetauscht. Eine solche Oberfläche zeigt deutlich höhere Crack-Aktivität ¹⁴¹⁾.

An Pd/SiO_2 wird Schwefelwasserstoff bei Temperaturen bis etwa 150°C adsorbiert. Langsames Aufheizen des Katalysators im Wasserstoff-Strom führt zur Desorption von Schwefelwasserstoff (nachgewiesen als Ag_2S). Nach 4 h bei 430°C im Wasserstoff-Strom kann kein Schwefelwasserstoff mehr nachgewiesen werden.

Solange Schwefelwasserstoff adsorbiert ist, bleibt die Hydrieraktivität des Pd/SiO_2 -Katalysators blockiert. Bei 100°C wird Hept-(1)en unverändert zurückerhalten. Nach Ausheizen (4 h bei 430°C) wird das Olefin bei 100°C vollständig hydriert. Der Einfluß des Schwefelwasserstoffs auf die Hydrieraktivität ist also reversibler Natur.

Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Hydrogenolyseaktivität des Pd/SiO_2 -Katalysators bleibt durch Schwefelwasserstoff unbeeinflusst. n-Heptylsäure wird bei 330°C glatt zu n-Hexan decarboxyliert.

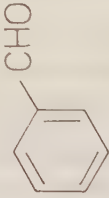
3.4. Hydrogenolyse von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen an Pd/SiO_2

3.4.1. Aldehyde und Acylchloride

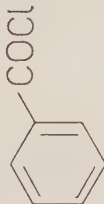
Alle Versuche wurden bei 330°C mit Wasserstoff unter Normaldruck durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 12a und 12b zusammengefaßt.

Das chemische Verhalten von Aldehyden und Ketonen wird durch die gemeinsame funktionelle Gruppe, die Carbonylgruppe, bestimmt. Der strukturelle Unterschied, bei Aldehyden ist die Carbonylgruppe mit einem Wasserstoffatom, bei Ketonen mit zwei organischen Resten verbunden, wirkt sich deutlich auf ihre Eigenschaften aus: Aldehyde verhalten sich bei charakteristischen Reaktionen der Carbonylgruppe reaktiver als Ketone.

Tab. 12a: Decarbonylierung von Aldehyden an Pd/SiO₂ bei 330°C

Substrat	Produkt (a)	Ausbeute [%]
		89
		90
		92
		89
		96

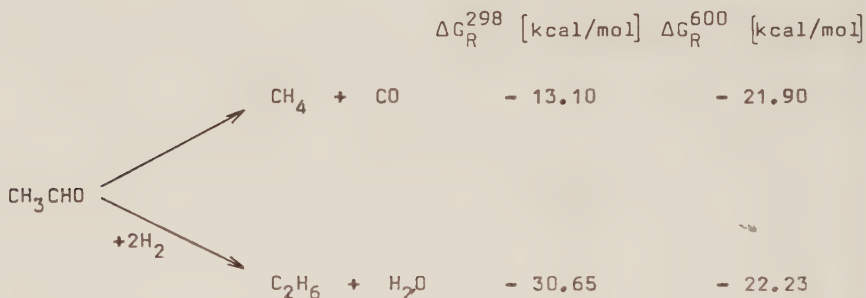
Tab. 12b: Decarbonylierung und Dechlorierung von Acylchloriden an Pd/SiO₂ bei 330°C

Substrat	Produkt(e)	Ausbeute [%]
		72
		76
		75
		84
		85
 a)		61

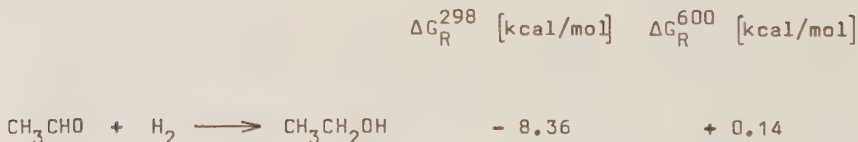
a) Pd/BaSO₄; T = 180°C

Die Decarbonylierung aliphatischer und aromatischer Aldehyde führt in hoher Ausbeute zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen. Aus n-Hexanal, n-Heptanal und n-Nonanal werden n-Pentan, n-Hexan bzw. n-Octan gebildet. Benzaldehyd wird zu Benzol decarbonyliert. Trotz sterischer Hinderung an den Reaktionszentren wird auch Norbornanal glatt zu Norbornan decarbonyliert.

Obwohl wie die Decarbonylierung thermodynamisch begünstigt, wird die Deoxygenierung eines Aldehyds zum Kohlenwasserstoff mit der gleichen Kohlenstoff-Zahl an Pd/SiO₂ nicht beobachtet:



Offensichtlich ist zum Ablauf dieser Reaktion die Bildung eines Alkohols nötig. Zwar ist dessen Deoxygenierung thermodynamisch begünstigt, seine Bildung aus dem Aldehyd wird aber bei höherer Temperatur ungünstig ²²⁾:



Acylchloride werden wie Aldehyde ohne Schwierigkeiten zum Nor-Kohlenwasserstoff decarboxyliert und dechloriert. Die Entwicklung von Chlorwasserstoff wird durch Bildung von AgCl nachgewiesen.

Aus n-Hexan- und n-Heptansäurechlorid werden n-Pentan bzw. n-Hexan erhalten. Benzoylchlorid liefert Benzol. Das sperrige Adamantangerüst beeinträchtigt nicht die Hydrogenolyse des Adamantancarbonsäurechlorids zu Adamantan.

An Pd/BaSO₄ erfolgt die selektive reduktive Dehalogenierung von Acylchloriden zu Aldehyden (Rosenmund-Reduktion, S. 40).



Um die Decarboxylierung des Aldehyds zu vermeiden, muß bei der tiefst möglichen Reaktionstemperatur gearbeitet werden. Vorteilhaft erweist sich auch die "partielle Vergiftung" des Katalysators durch geeignete Zusätze. Solche sind N,N-Diethylanilin ¹⁴²⁾, Thioharnstoff ¹⁴³⁾, Thiophen ¹⁴³⁾, Dibenzothiophen ¹⁴³⁾, Ethyldiisopropylamin ¹⁴⁴⁾ oder Chinolin ¹⁴⁵⁾.

Die Rolle dieser als Katalysatorgift wirkenden Stoffe wurde von W.F. Maier untersucht ¹⁴⁶⁾.

Für die Durchführung der Rosenmund-Reduktion in der Gasphase wurde ein kommerziell erhältlicher Pd/BaSO₄-Katalysator verwendet (Ventron, 5% Pd; Menge: 1g).

Da BaSO₄ bei höheren Temperaturen im Wasserstoffstrom allmählich zu BaS reduziert wird ¹⁴⁷⁾, sind der Verwendung dieses Katalysators in der Gasphase Grenzen gesetzt.

Bei einer Reaktionstemperatur von 180°C wird n-Heptylsäurechlorid an Pd/BaSO_4 zu n-Hexan decarbonyliert und dechloriert. n-Heptanal wird auch in Spuren nicht nachgewiesen.

Offensichtlich ist die bei Raumtemperatur vorhandene Selektivität des Pd/BaSO_4 -Katalysators durch die hohe Temperatur der Gasphasenreaktion aufgehoben, so daß ein intermediär durch reduktive Dehalogenierung zunächst gebildeter Aldehyd weiter zu n-Hexan decarbonyliert wird. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wird n-Heptanal selbst an Pd/BaSO_4 zu n-Hexan decarbonyliert.

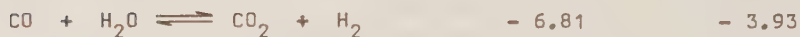
Damit ist die in Lösung durchgeführte Rosenmund-Reduktion unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht in die Gasphase übertragbar.

Möglicher Mechanismus der Decarbonylierung

Zum qualitativen Nachweis von CO wird das Produkt-U-Rohr direkt mit einer IR-Gaszelle verbunden. In diese können Gase beim Aufwärmen des U-Rohres strömen.

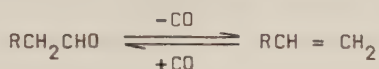
Überraschenderweise wird als einzige IR-Bande nicht die des CO, sondern die des CO_2 gefunden ¹²²⁾. Die Ursache hierfür dürfte im Wassergasgleichgewicht zu suchen sein, das unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ganz auf der rechten Seite liegt ²²⁾:

$$\Delta G_R^{298} \text{ [kcal/mol]} \quad \Delta G_R^{600} \text{ [kcal/mol]}$$



Diese Reaktion wird von verschiedenen Edelmetallen katalysiert ¹⁴⁸⁾. Wasser wird vermutlich durch Deoxygenierung des SiO_2 gebildet.

Es gibt Hinweise, daß die von Rhodium homogen katalysierte Decarbonylierung eines Aldehyds eigentlich eine Hydrodeformylierung ist. Sie ist damit die Umkehrreaktion der in Lösung gut bekannten Hydroformylierung ¹⁴⁹⁾:



Falls die Reaktion an Pd/SiO_2 als Hydrodeformylierung erfolgt, so kann das intermediär gebildete Olefin wegen der ausgezeichneten Hydriereigenschaft des Palladiums selbst bei niedrigen Temperaturen nicht nachgewiesen werden.

Adsorption von Acetaldehyd an Nickel führt zur Bildung von Oberflächen-Acyl-Spezies ¹⁵⁰⁾:



Young und Sheppard haben die Bildung einer α, β -diadsorbierten Spezies vorgeschlagen ¹⁵¹⁾:

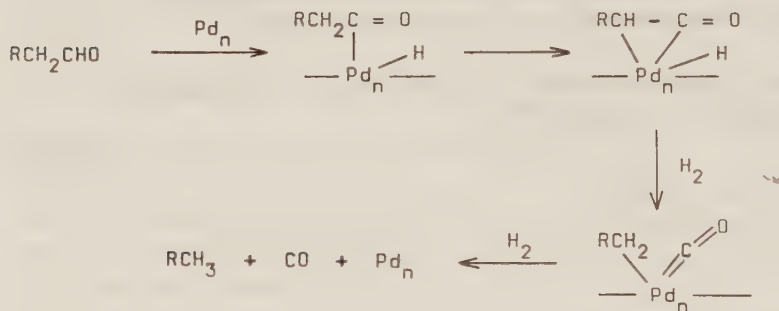


Diese Untersuchung beschäftigt sich zwar mit der Natur der bei der Adsorption von Acetaldehyd gebildeten Oberflächen-

Spezies, nicht aber mit dem Mechanismus der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Hydrogenolyse.

Diese muß die Insertion eines oder mehrerer Pd-Atome in die zu spaltende Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung erfordern, wie in Schema 11 gezeigt ist. Palladium-Acyl-Bildung führt sicherlich zur Aktivierung der zu spaltenden Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung und erleichtert die Insertion von Palladium:

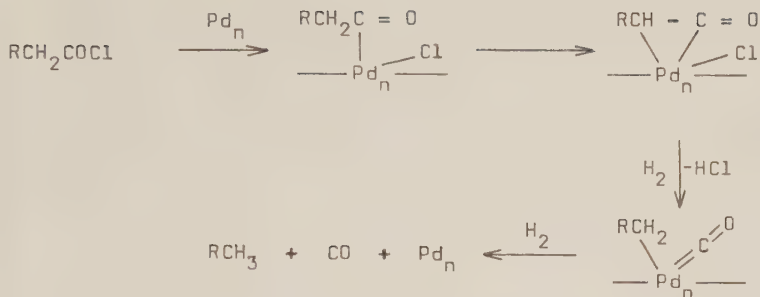
Schema 11



Spaltung der Palladium-Alkyl-Bindung durch Wasserstoff führt zur Bildung der beobachteten Produkte.

Der Reaktionsverlauf bei Acylchloriden sollte in ähnlicher Weise erfolgen. Dies ist in Schema 12 gezeigt. Erster Schritt ist wohl auch hier die dissoziative Adsorption unter Bildung einer Oberflächen-Acyl-Spezies:

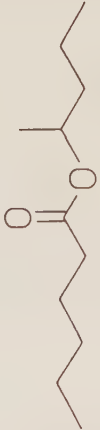
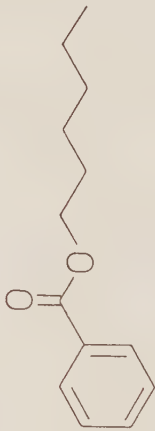
Schema 12



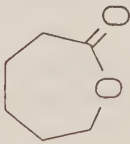
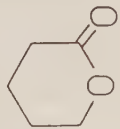
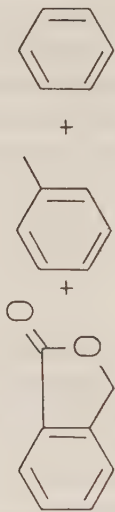
3.4.2. Ester und Lactone

Alle Versuche wurden bei 330°C mit Wasserstoff unter Normaldruck durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengefaßt. Die Zahlen geben die relativen Anteile im Produktgemisch an (ermittelt aus GC).

Tab. 13: Decarboxylierung von Estern und Lactonen an Pd/SiO₂ bei 330°C

Substrat	Produkt(e)	Ausbeute [%]
		95
	 + 	90
	 + 	81
		92

Tab. 13 (Forts.): Decarboxylierung von Estern und Lactonen an Pd/SiO₂ bei 330°C

Substrat	Produkt(e)	Ausbeute [%]
		85
	Zersetzung	
	nicht identifiziert	a)
		83

8 : 1 : 2

a) siehe Text

Reduktive Decarboxylierung aliphatischer Carbonsäureester führt in hoher Ausbeute zu Kohlenwasserstoffen. Der Ablauf der Reaktion wird durch sterische Hinderung weder im Säure- noch im Alkoholteil des Esters beeinträchtigt. n-Hexansäure-2-pentylester wird zu n-Pentan, Octansäurecyclopentylester zu Cyclopentan und n-Heptan, 1-Adamantancarbonsäureethylester zu Adamantan und Ethan decarboxyliert. Damit werden bei der Hydrogenolyse eines Esters die gleichen Produkte gebildet wie bei der Decarboxylierung der entsprechenden freien Carbonsäure ²⁰⁾ bzw. Deoxygenierung des entsprechenden freien Alkohols (S. 56). Falls es sich um einen primären Alkoholrest handelt, wird in diesem jedoch, anders als beim freien Alkohol, keine zum Nor-Kohlenwasserstoff führende Kohlenstoff-Kohlenstoff-Hydrogenolyse beobachtet. So entsteht aus Benzoesäure-n-hexylester neben Benzol nur n-Hexan, aber kein n-Pentan.

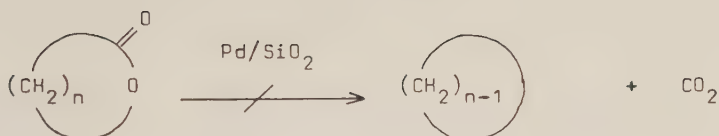
Im Gegensatz zu offenkettigen aliphatischen Carbonsäureestern bereitet die reduktive Decarboxylierung cyclischer Ester, Lactone, am Pd/SiO₂-Katalysator Schwierigkeiten.

Während bei δ -Valerolacton Zersetzung zu nicht identifizierten gasförmigen Produkten (vermutlich niedermolekulare Kohlenwasserstoffe) erfolgt, wird bei γ -Valerolacton eine geringe Menge gelben, hoch viskosen Materials erhalten, dessen Identifikation nicht gelungen ist.

Die Anwesenheit eines aromatischen Rings scheint die Defunktionalisierung eines Lactons zu begünstigen. So kann beim Versuch mit Benzobutyrolacton neben unverändertem Ausgangsmaterial wenig Benzol und Toluol nachgewiesen werden.

Die reduktive Decarboxylierung ist nur im Falle des ϵ -Caprolactons erfolgreich. Hier wird n-Pentan als Reaktionsprodukt erhalten.

Die decarboxylierende Cyclisierung von Lactonen wäre zur Herstellung von sonst nicht leicht zugänglichen cyclischen Kohlenwasserstoffen von präparativem Interesse:

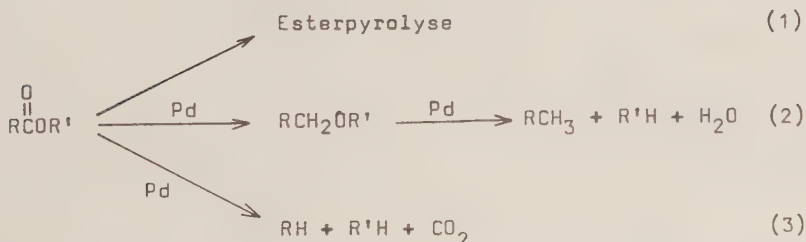


Obwohl ein Cyclopentanring nahezu spannungsfrei ist, wird aus ϵ -Caprolacton nur n-Pentan, kein Cyclopentan gebildet. Die Gründe für das Ausbleiben der Cyclisierung sind vermutlich die gleichen wie die bei Alkoholen diskutierten (S. 60).

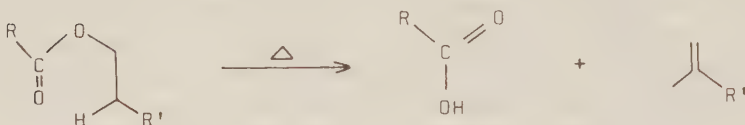
Möglicher Mechanismus der Decarboxylierung von Estern

Mögliche Reaktionswege zur Decarboxylierung eines Esters sind in Schema 13 zusammengefaßt.

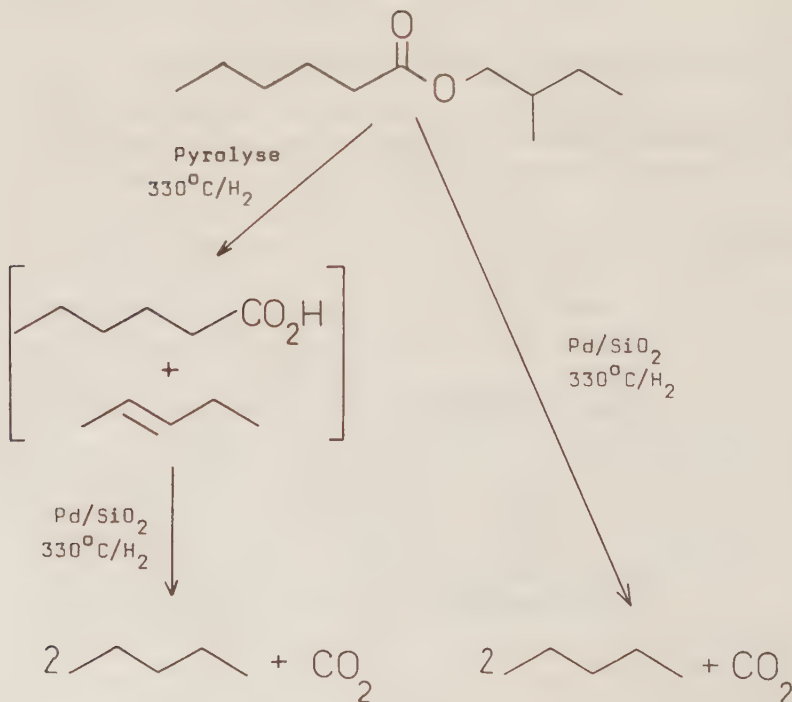
Schema 13



Bei der bei 300 - 500°C erfolgenden Esterpyrolyse (1) in der Gasphase, also vor der Katalysatorzone, würden ein Olefin und eine Carbonsäure gebildet werden ⁹⁴⁾:



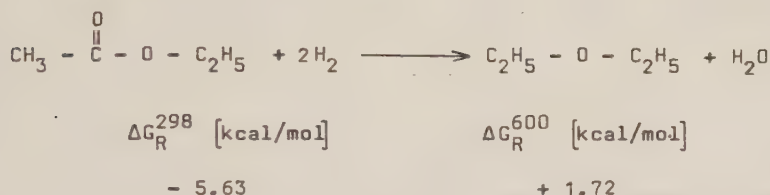
Im Falle einer vor der Katalysatorzone stattfindenden Esterpyrolyse des n-Hexansäure-2-pentylesters würden die gleichen Produkte gebildet, wie bei der palladium-katalysierten Decarboxylierung des Esters (3):



n-Pentan könnte gebildet werden durch Decarboxylierung von n-Hexansäure ²⁰⁾ und Hydrierung von 1-Penten oder durch direkte, palladium-katalysierte Decarboxylierung.

Da n-Hexansäure-2-pentylester an SiO₂ bei 330°C im Wasserstoff-Strom unverändert zurückerhalten wird, muß zumindest für den ersten Schritt der Decarboxylierung Palladium notwendig sein.

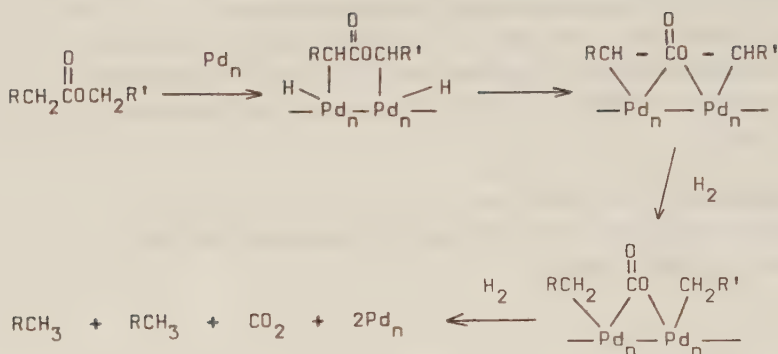
Die Reduktion eines Esters zu einem Ether (2) wird mit zunehmender Temperatur thermodynamisch ungünstig, wie das folgende Beispiel zeigt:



Die Bildung eines intermediären Ethers wird durch die beobachtete Produktbildung ausgeschlossen: im Falle des n-Hexansäure-2-pentylesters würde neben n-Pentan auch n-Hexan im Produktgemisch zu finden sein. Das ist nicht der Fall.

Für die Decarboxylierung eines Esters (3) wird im ersten Schritt die Bildung einer Palladium-Alkyl-Spezies vorgeschlagen. Dies ist in Schema 14 gezeigt. H/D-Austauschversuche zeigen, daß die Bildung solcher Spezies an vielen Metallen schon bei niedrigen Temperaturen erfolgt. In dieser Palladium-Alkyl-Spezies führt Insertion von Palladium in die Kohlenstoff-Kohlenstoff- bzw. Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung zur Abspaltung von Kohlendioxid und Bildung zweier neuer Palladium-Alkyl-Spezies:

Schema 14



Kohlendioxid wird durch sein typisches IR-Spektrum nachgewiesen¹²²⁾.

3.4.3. Carbonsäure - Anhydride

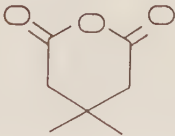
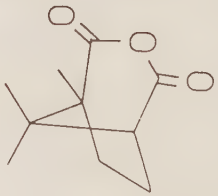
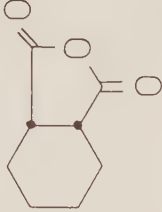
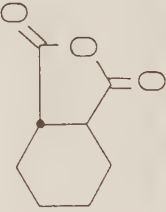
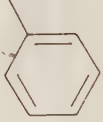
Alle Versuche wurden bei 330°C mit Wasserstoff unter Normaldruck durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 zusammengefaßt. Die Zahlen geben die relativen Anteile im Produktgemisch an (ermittelt aus GC).

Tab. 14: Reduktive Bisdicarboxylierung von Anhydriden an Pd/SiO₂ bei 330°C

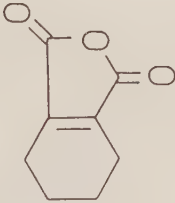
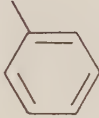
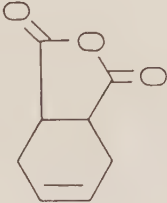
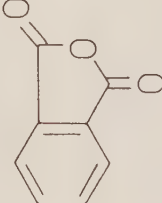
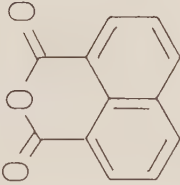
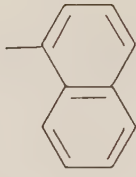
Substrat	Produkt(e)	Ausbeute [%]
		86
		91
		a)
		90

a) wegen starker Flüchtigkeit in CCl₄ aufgefangen und NMR-spektroskopisch bzw. GC untersucht

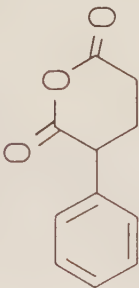
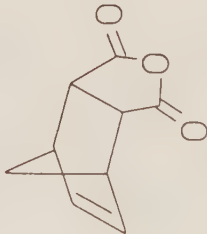
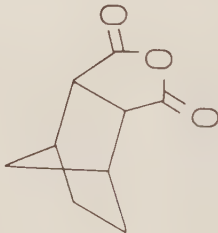
Tab. 14 (Forts.): Reduktive Bisdicarboxylierung von Anhydriden an Pd/SiO₂ bei 330°C

Substrat	Produkt(e)	Ausbeute [%]
	$C(CH_3)_4$	a)
		72
	 +  1 : 2	75
	 +  1 : 1	86

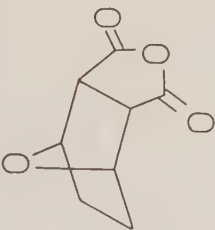
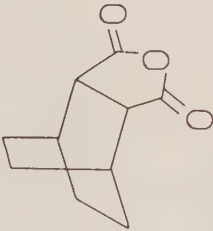
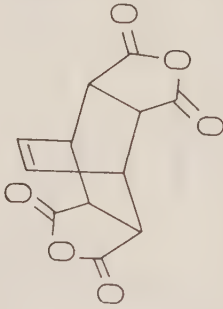
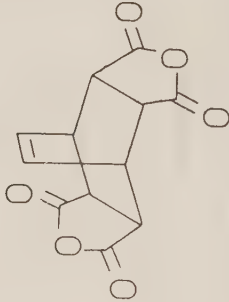
Tab. 14 (Forts.): Reduktive Bisdicarboxylierung von Anhydriden an Pd/SiO₂ bei 330°C

Substrat	Produkt(e)	Ausbeute [%]
	 +  3.8 : 1	60
		54
	 +  5 : 1	90
	 +  31 : 1	68

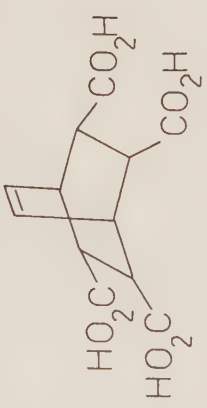
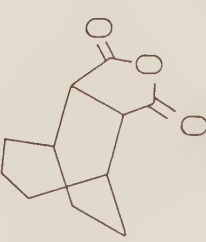
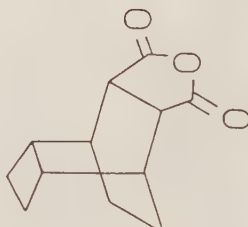
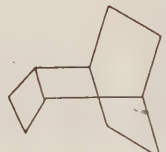
Tab. 14 (Forts.): Reduktive Bisdicarboxylierung von Anhydriden an Pd/SiO₂ bei 330°C

Substrat	Produkt(e)	Ausbeute [%]
		65
		82
		93

Tab. 14 (Forts.): Reduktive Bisdicarboxylierung von Anhydriden an Pd/SiO₂ bei 330°C

Substrat	Produkt(e)	Ausbeute [%]
		85
		92
		89

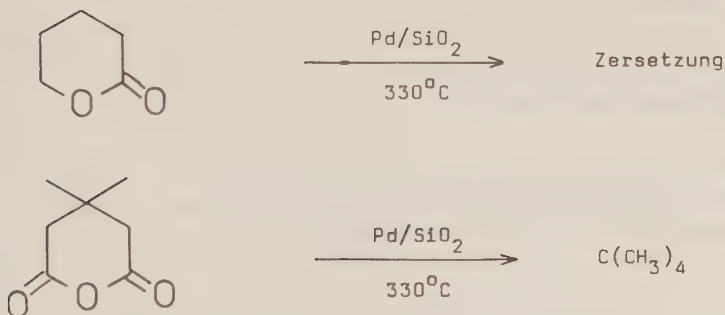
Tab. 14 (Forts.): Reduktive Bisdicarboxylierung von Anhydriden an Pd/SiO₂ bei 330°C

Substrat	Produkt(e)	Ausbeute [%]
		91
		89
		85

Durch reduktive Entfernung der Anhydridfunktion in Anhydriden primärer aliphatischer Carbonsäuren werden selektiv und in hoher Ausbeute die entsprechenden Kohlenwasserstoffe gebildet. Aus n-Heptansäure- bzw. n-Hexansäureanhydrid werden n-Hexan bzw. n-Pentan erhalten.

Wie bei Oberflächenreaktionen zu erwarten, sollte sterische Hinderung im Substrat den Reaktionsverlauf ungünstig beeinflussen. Dennoch liefert die hydrierende Spaltung von Pivalinsäureanhydrid (Trimethylessigsäureanhydrid) glatt und in hoher Ausbeute i-Butan. Auch Adamantan-(1)carbonsäureanhydrid, in dem die Reaktionszentren durch die sperrigen Adamantankäfige abgeschirmt sind, wird ohne Schwierigkeiten hydrogenolytisch zu Adamantan gespalten.

Im Gegensatz zu den strukturell ähnlichen Lactonen werden cyclische aliphatische Anhydride leicht hydrogenolytisch zu Kohlenwasserstoffen gespalten. Während bei δ -Valerolacton Zersetzung erfolgte (S. 126), wird 3.3-Dimethylglutarsäureanhydrid glatt zu Tetramethylmethan gespalten. Welche Rolle dabei das Vorhandensein einer zweiten Carbonylgruppe im Anhydrid im Gegensatz zum Lacton spielt, ist unklar:



Die Hydrogenolyse von dl-Camphersäureanhydrid führt in hoher Ausbeute zu 1.1.2-Trimethylcyclopentan. Die Herstellung sterisch überhäufeter Kohlenwasserstoffe ist von präparativem Interesse ¹⁵²⁾.

Die Hydrogenolyse aromatischer und potentiell aromatischer Anhydride verläuft nicht selektiv. So wird aus Phthalsäureanhydrid neben Benzol auch Toluol gebildet (5 : 1). o-Xylol kann nicht nachgewiesen werden. Toluol wird unter den gleichen Reaktionsbedingungen nicht zu Benzol demethyliert. Die Decarboxylierung eines durch Reduktion einer Carbonylgruppe intermediär gebildeten Lactons (Phthalid) sollte zu Toluol führen. Bei der Hydrogenolyse des Phthalids (S. 126) wird dieses jedoch, neben wenig Benzol und Toluol, unverändert zurückerhalten.

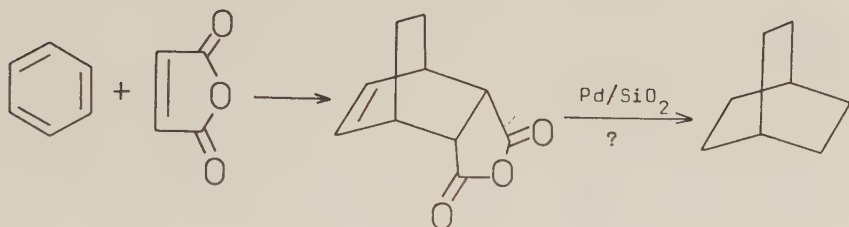
In den beiden isomeren Hexahydrophthalsäureanhydriden (cis bzw. trans), hängt das Benzol/Toluol-Verhältnis von der Konfiguration an den Reaktionszentren ab. Auch der Sättigungsgrad des Kerns beeinflusst das Benzol/Toluol-Verhältnis, wie der Vergleich der Beispiele mit Phthalsäureanhydrid und 2.3.4.5-Tetrahydrophthalsäureanhydrid zeigt. Die Zersetzung von 1.2.5.6-Tetrahydrophthalsäureanhydrid erfolgt wahrscheinlich in einer von der Katalysatorzone stattfindenden Retro-Diels-Alder-Reaktion. Bei den nicht weiter untersuchten gasförmigen Reaktionsprodukten dürfte es sich wohl um Butan (durch Hydrierung von Butadien-(1.3) an Palladium), Ethan, CO₂ und CO (durch Hydrogenolyse von Maleinsäureanhydrid an Palladium) handeln.

Bei 1.8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid wird neben Naphthalin wenig 1-Methylnaphthalin gefunden.

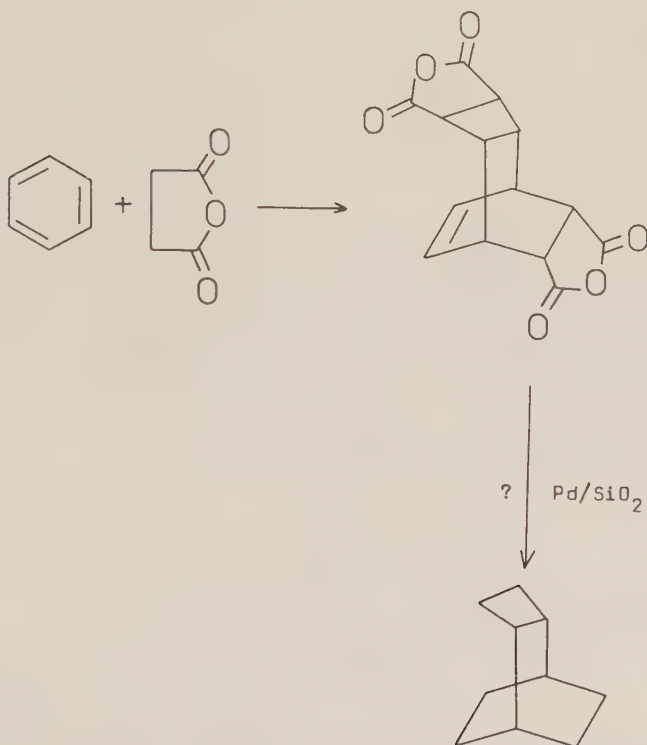
Die reduktive Abspaltung der Anhydridfunktion an einem Pd/SiO₂-Katalysator ist zur Herstellung polycyclischer Kohlenwasserstoffe aus Diels-Alder-Addukten von präparativem Interesse.

Die Bedeutung dieser Reaktion liegt in der Vielseitigkeit von Maleinsäureanhydrid als Reagenz in folgenden Reaktionen:

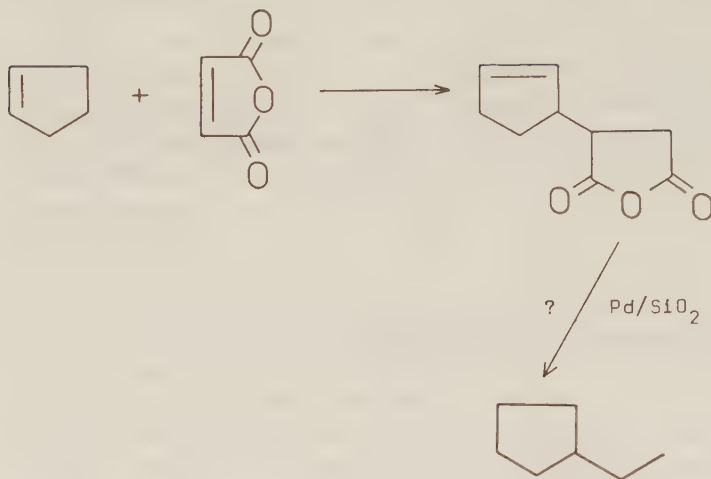
1) Thermische $[4 + 2]$ Cycloaddition an Olefine, z.B. 153):



2) Photochemische $[2 + 2]$ Cycloaddition, z.B. 154):



3) En-Reaktion, z.B. 155):



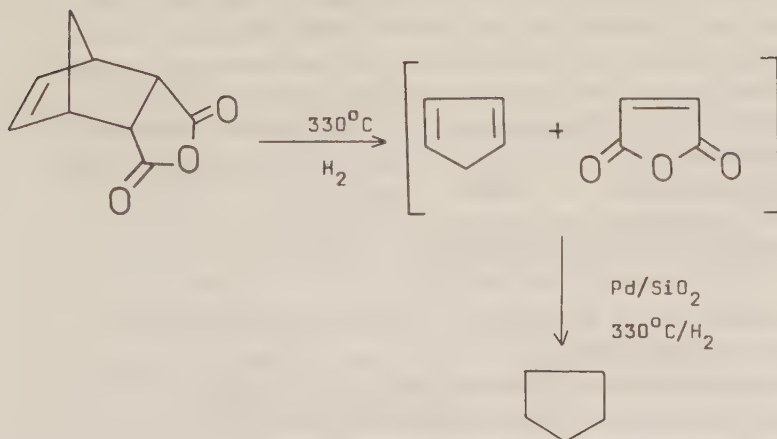
Alle diese Verbindungen sind potentielle Vorläufer interessanter Kohlenwasserstoff-Gerüste. Im Gegensatz zur oxidativen Bisdecarboxylierung (S. 44), die zu Olefinen führt, würden bei der in der Literatur nicht erwähnten reduktiven Entfernung der Anhydridgruppe gesättigte Kohlenwasserstoffe gebildet.

Durch Hydrogenolyse des in der "En-Reaktion" eines Olefins mit Maleinsäureanhydrid gebildeten Addukts würde die Verwendung von Maleinsäureanhydrid als Alkylierungsreagenz möglich.

Die Hydrogenolyse von nach literaturbekannten Verfahren ¹⁵³⁾ hergestellten Diels-Alder-Addukten wurde an Pd/SiO₂ bei 330°C und Wasserstoff unter Normaldruck untersucht. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 14 zusammengefaßt.

Diels-Alder-Addukte erweisen sich unter den gegebenen Reaktionsbedingungen (330°C) als nicht stabil. So wird bei der Hydro-

genolyse von Bicyclo-[2.1.1]hept-(5)en-2,3-dicarbonsäure-anhydrid als einziges Reaktionsprodukt Cyclopentan erhalten. Dieses wird durch die bei höheren Temperaturen erfolgende Retro-Diels-Alder-Reaktion gebildet:



Hydrierung des primär gebildeten Cyclopentens an Pd/SiO₂ liefert das beobachtete Cyclopentan. Reduktive Abspaltung der Anhydridgruppe aus Maleinsäureanhydrid führt zu Ethan, CO₂ und CO. Diese gasförmigen Reaktionsprodukte wurden nicht identifiziert. Rückstandsfreies Verdampfen eines Teils des aufgefangenen Reaktionsprodukts deutet auf ihre Bildung hin.

Zur Vermeidung der Retro-Diels-Alder-Reaktion in der Gasphase vor der Katalysatorzone wurden daher alle Diels-Alder-Addukte an PtO₂ in Eisessig/Acetanhydrid (5 : 1) hydriert.

Die reduktive Abspaltung der Anhydridfunktion in Bicyclo-[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäureanhydrid liefert in hoher Ausbeute Bicyclo[2.2.1]heptan.

Auf Grund der Stabilität cyclischer Ether (S. 78) war erwartet worden, daß durch selektive Abspaltung der Anhydrid-

gruppe in 7-Oxa-bicyclo[2.2.1]heptan-2.3-dicarbon säureanhydrid 7-Oxa-bicyclo[2.2.1]heptan erhalten werden kann. Als einziges Reaktionsprodukt wird jedoch nur Benzol gebildet. Unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen (330°C) erfolgt neben der Spaltung der Anhydridfunktion die Deoxygenierung des 7-Oxa-bicyclo[2.2.1]heptans. Die in diesem System mögliche Aromatisierung dürfte die Triebkraft der Deoxygenierung eines sonst unter den gleichen Bedingungen stabilen cyclischen Ethers sein. Bei niedriger Reaktionstemperatur (220°C) erweist sich das 7-Oxa-bicyclo[2.2.1]heptan-System zwar als stabil, doch wird die Anhydridfunktion bei dieser Temperatur nicht mehr abgespalten. 7-Oxa-bicyclo[2.2.1]heptan-2.3-dicarbon säureanhydrid wird unverändert zurückerhalten.

Die Herstellung von Bicyclo[2.2.2]octan aus Bicyclo[2.2.2]-octan-2.3-dicarbon säureanhydrid ist der üblichen aufwendigeren Herstellung des Bicyclooctan-Systems überlegen ¹⁵⁶⁾. Da Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2.3.5.6-tetracarbonsäureanhydrid billiger zu erwerben ist als die zur Herstellung des Diels-Alder-Addukts benötigten Reagenzien (Cyclohexadien), wäre die Herstellung von Bicyclo[2.2.2]octan aus dem Tetracarbonsäureanhydrid von Vorteil.

Erstaunlicherweise zeigt sich das Tetracarbonsäureanhydrid unter den üblichen Hydrogenolysebedingungen (330°C) als stabil. Weder Abspaltung der Anhydridfunktion noch Hydrierung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung finden statt ^{x)}.

Die Herstellung des Bicyclo[2.2.2]octans gelingt jedoch ohne Schwierigkeit durch Decarboxylierung der entsprechenden Tetracarbonsäure. Die Hydrogenolyse des Tetracarbonsäureanhydrids kann leicht in wässriger, salpetersaurer Lösung bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden.

Durch Hydrogenolyse des Bicyclo[3.2.2]nonan-2.3-dicarbon säureanhydrids ist Bicyclo[3.2.2]-nonan in guter Ausbeute zugänglich.

x) Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung konnte auch an PtO₂ in Essigsäure/Acetanhydrid nicht hydriert werden.

Tricyclo [4.2.2.0^{2.5}]decan-7,8-dicarbonsäureanhydrid wird zu Tricyclo [4.2.2.0^{2.5}]decan gespalten. Der Cyclobutanring erweist sich gegenüber Hydrogenolyse als stabil.

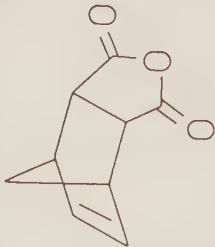
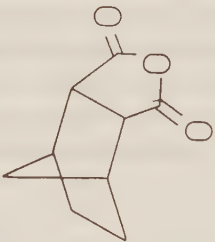
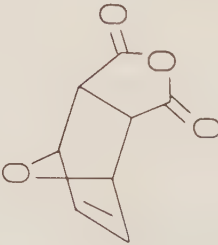
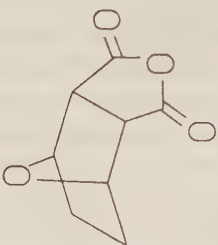
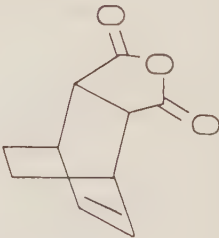
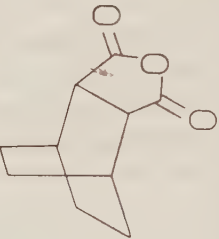
Verhalten von Diels-Alder-Addukten an Pd/SiO₂
unter vermindertem H₂-Druck

Die Hydrierung der Diels-Alder-Addukte in Lösung verläuft zwar glatt, doch bereitet die Abtrennung des Katalysators (PtO₂) große Schwierigkeiten.

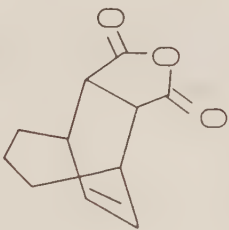
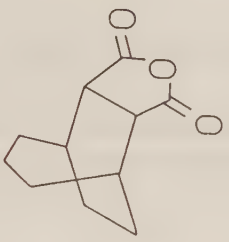
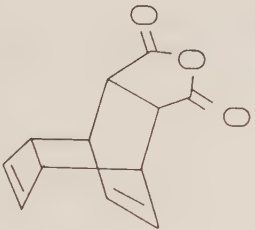
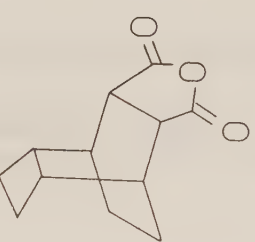
Um die Hydriereigenschaften des Palladiums auszunutzen, wurden Diels-Alder-Addukte bei niedrigen Reaktionstemperaturen (zur Vermeidung der Retro-Diels-Alder-Reaktion) an Pd/SiO₂ untersucht. Wegen der geringen Flüchtigkeit der Anhydride wurde unter vermindertem Wasserstoffdruck gearbeitet (8 mm Hg-Säule; S. 193, 198).

Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 zusammengefaßt. Verschiedene Reaktionstemperaturen spiegeln verschiedene Flüchtigkeit der entsprechenden Substrate wider.

Tab. 15: Selektive Hydrierung von Diels-Alder-Addukten an Pd/SiO₂ unter vermindertem Wasserstoffdruck

Substrat	Produkt(e)	T [°C]	Ausbeute [%]
		180	91
		180	90
		210	90

Tab. 15 (Forts.): Selektive Hydrierung von Diels-Alder-Addukten an Pd/SiO₂
unter vermindertem Wasserstoffdruck

Substrat	Produkt (e)	T [°C]	Ausbeute [%]
		210	93
		220	81

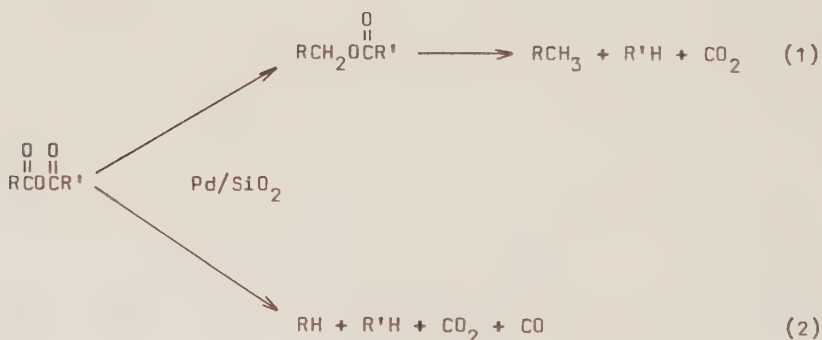
Unter den angegebenen Reaktionsbedingungen erfolgt unter Erhalt der Anhydridfunktion selektive Hydrierung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung. Auf Grund der einfachen Durchführung ist die Hydrierung der Diels-Alder-Addukte an Pd/SiO_2 in der Gasphase der in der Lösung (PtO_2) überlegen.

Von Vorteil wäre die Hydrierung des Diels-Alder-Addukts und seine Defunktionalisierung im selben Reaktor. Da Hydrierung aber bei niedriger Reaktionstemperatur und vermindertem Wasserstoffdruck, reduktive Hydrogenolyse aber bei höherer Reaktionstemperatur unter Normaldruck erfolgen, war dies mit der verwendeten Apparatur nicht durchführbar.

Möglicher Mechanismus der reduktiven Bisdecarboxylierung

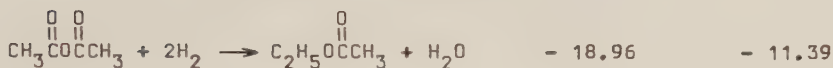
Denkbar wären die in Schema 15 gezeigten Reaktionswege zur reduktiven Bisdecarboxylierung von Carbonsäureanhydriden:

Schema 15



Die Bildung eines Esters (1) aus einem Anhydrid ist thermodynamisch zwar möglich ²²⁾,

$$\Delta G_R^{298} [\text{kcal/mol}] \quad \Delta G_R^{600} [\text{kcal/mol}]$$

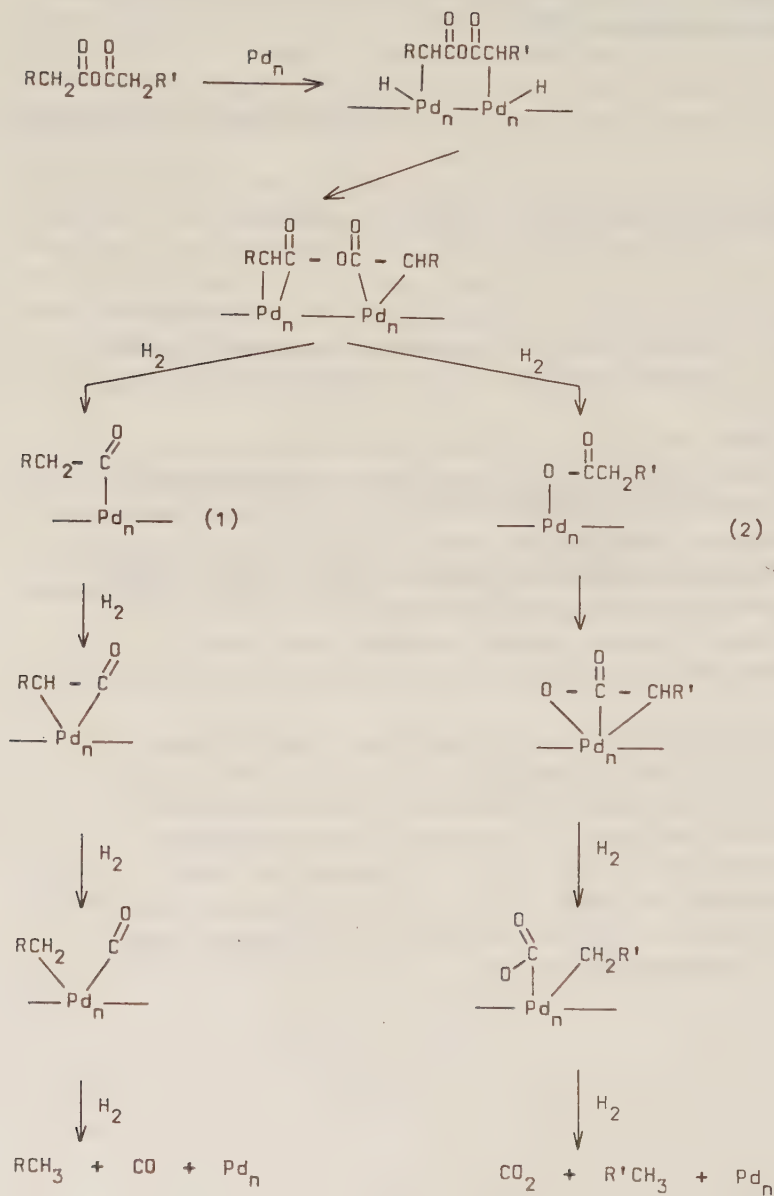


muß aber an Pd/SiO₂ unter den gegebenen Reaktionsbedingungen sehr viel langsamer erfolgen, als die reduktive Bisdecarboxylierung.

Die Decarboxylierung eines intermediär gebildeten Esters erfolgt zwar leicht (S. 126), würde aber zu anderen als den beobachteten Reaktionsprodukten führen. Falls dieser Reaktionsweg wenigstens teilweise von Bedeutung sein sollte, würde im Falle des n-Heptansäureanhydrids ein Gemisch aus n-Heptan und n-Hexan erhalten. Da im Experiment aber nur n-Hexan gebildet wird, n-Heptan selbst in Spuren nicht, muß die Bildung eines intermediären Esters ausgeschlossen werden.

Die palladium-katalysierte Hydrogenolyse eines Anhydrids könnte wie in Schema 16 gezeigt erfolgen. Durch Pd-Insertion in Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen wird eine Palladium-Alkyl-Spezies gebildet. Pd-Insertion in eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung würde zu einer Palladium-Acyl- bzw. Carboxylat-Spezies führen, wie sie für die Decarbonylierung eines Aldehyds (S. 122) bzw. Decarboxylierung einer Carbonsäure ²⁰⁾ vorgeschlagen wurden.

Schema 16



Als gasförmige Produkte der palladium-katalysierten Hydrogenolyse eines Anhydrids werden Kohlendioxid bzw. -monoxid gebildet. Dies sollte durch ein Gas-IR bestätigt werden. Als einzige IR-Bande wird jedoch nur die des CO_2 erhalten¹²²⁾. Wie bei Aldehyden erwähnt (S. 120) dürfte der Grund für das Fehlen der CO-Bande im Wassergasgleichgewicht zu suchen sein.

3.5. Hydrogenolyse funktioneller Gruppen bei niedriger Reaktionstemperatur

Bei einer Reaktionstemperatur, die in der Regel weit über dem Siedepunkt entsprechender Substrate liegt (330°C), werden Kohlenstoff-Heteroatom- und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen bis auf wenige Ausnahmen am Pd/SiO_2 -Katalysator glatt hydrogenolytisch gespalten.

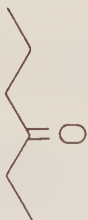
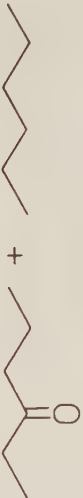
Reaktivitäts-Unterschiede, d.h. Leichtigkeit der Abspaltung verschiedener funktioneller Gruppen, sollten sich insbesondere bei niedrigen Reaktionstemperaturen zu erkennen geben.

Auf Grund der verschiedenen Siedepunkte der Substrate konnten die Versuche nicht bei der gleichen Reaktionstemperatur untersucht werden. Die Hydrogenolyse verschiedener funktioneller Gruppen wurde bei Reaktionstemperaturen untersucht, die 20°C über dem Siedepunkt des jeweiligen Substrats liegen.

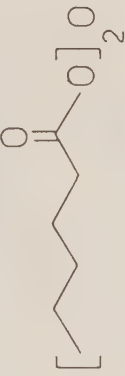
Als Maß für die Leichtigkeit der Abspaltung einer funktionellen Gruppe sollte die bei der jeweils niedrigst möglichen Hydrogenolysetemperatur zurückerhaltene Menge an Ausgangsmaterial im Produkt-Gemisch dienen.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 16 zusammengefaßt. Bei allen Versuchen war der Wasserstoff-Fluß identisch (25 ml/min), die Katalysatormenge betrug jeweils 1g.

Tab. 15: Hydrogenolyse verschiedener funktioneller Gruppen bei niedrigen Reaktionstemperaturen

Substrat	Kp [°C]	τ [°C]	Produkt(e)
	176	196	
	123	143	 +  11.6 : 1
	256	276	
	183	203	
	197	217	
	154	174	

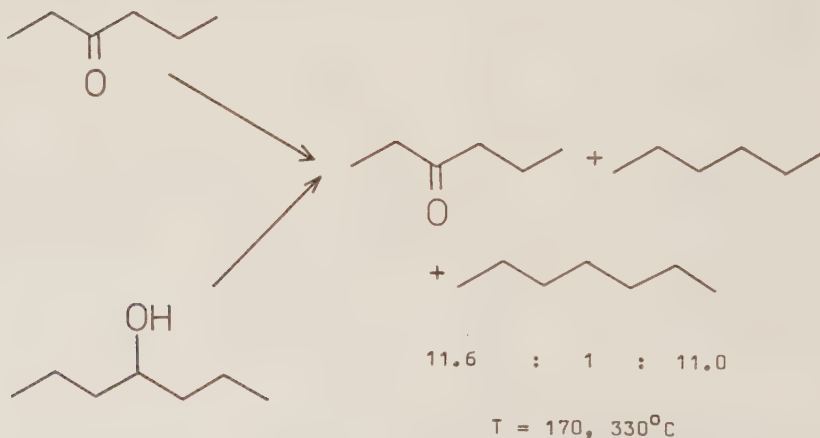
Tab. 16 (Forts.): Hydrogenolyse verschiedener funktioneller Gruppen bei niedrigen Reaktionstemperaturen

Substrat	Kp [°C]	T [°C]	Produkt(e)
	153	173	
	206	226	
	246	266	

Die Reaktivität des Pd/SiO_2 -Katalysators gegenüber Ketonen unterscheidet sich deutlich von der gegenüber anderen funktionellen Gruppen. Während Ketone praktisch unverändert zurückerhalten werden, werden bei allen anderen Versuchen auch bei niedrigen Versuchstemperaturen die erwarteten Kohlenwasserstoffe gebildet. Das entsprechende Edukt kann in keinem Fall nachgewiesen werden. Daher bestehen wohl keine signifikanten Reaktivitäts-Unterschiede des Pd/SiO_2 -Katalysators gegenüber Alkoholen, Ethern, Estern und Anhydriden.

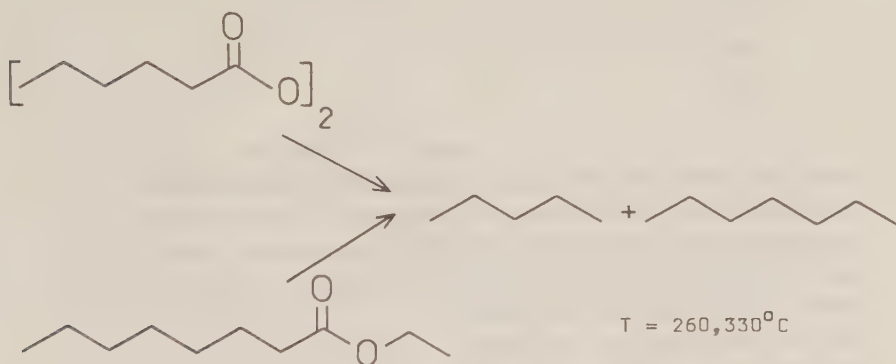
Dies wird durch zusätzliche "Konkurrenz-Versuche" bestätigt. Für diese Versuche wurden zwei verschiedene Substrate mit möglichst ähnlichen Siedepunkten ausgewählt und in gleichem Molverhältnis (1 : 1) über den Pd/SiO_2 -Katalysator geleitet. Es war erwartet worden, daß das weniger reaktive von beiden, insbesondere bei niedriger Reaktionstemperatur, wenigstens teilweise im Produktgemisch vorhanden sein sollte.

Im Konkurrenz-Versuch mit 3-Hexanon (Kp. 123°C) und 4-Hep-
tanol (Kp. 156°C) werden bei 330°C und 170°C die erwarteten
Produkte in von der Reaktionstemperatur unabhängigen Menge
gebildet:



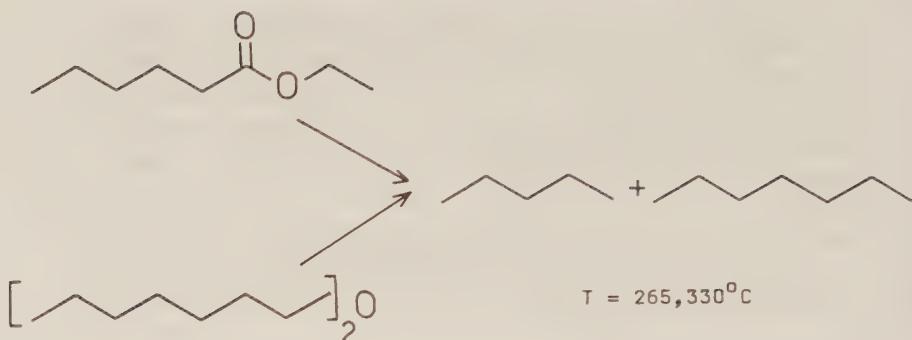
Die Reaktivität des Pd/SiO_2 -Katalysators gegenüber Ketonen ist auch bei hoher Reaktionstemperatur sehr viel kleiner als gegenüber Alkoholen. Dies bestätigt, daß bei der Deoxygenierung eines Ketons die Bildung eines intermediären Alkohols wohl der geschwindigkeitsbestimmende, d.h. langsamste Reaktionsschritt ist (S. 73).

Konkurrenz-Versuche mit n-Hexansäureanhydrid (Kp. 246°C) und n-Octansäureethylester (Kp. 206°C) liefern bei 330°C und 260°C die erwarteten Produkte:



Im Produktgemisch (n-Pentan und n-Heptan) kann weder Anhydrid noch Ester nachgewiesen werden. Dies deutet auf keinen signifikanten Reaktivitäts-Unterschied des Pd/SiO_2 -Katalysators gegenüber Anhydriden und Estern hin.

Da auch n-Hexansäureethylester (Kp. 248°C) und Di-n-heptyl-ether (Kp. 256°C) bei 330°C und 265°C nur die erwarteten Kohlenwasserstoffe liefern (n-Pentan bzw. n-Heptan), kann auch kein ausgeprägter Reaktivitäts-Unterschied des Pd/SiO_2 -Katalysators gegenüber Estern und Ethern bestehen:



Auch bei niedrigen Reaktionstemperaturen ($20^{\circ}C$ über dem Siedepunkt des entsprechenden Substrats) können keine Reaktivitätsunterschiede des Pd/SiO_2 -Katalysators gegenüber der Hydrogenolyse verschiedener funktioneller Gruppen erkannt werden (Ausnahme: Ketone).

Die Durchführung der Hydrogenolyse-Versuche bei noch niedrigeren Reaktionstemperaturen ist nicht möglich, da dann mit der Adsorption von Substrat (und/oder Produkt) auf der Katalysator-Oberfläche zu rechnen ist. Als Folge davon kann Substrat den Katalysator unverändert passieren, und das Versuchsergebnis verfälschen.

4. Reaktionen zur Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen

Bislang wurden Kohlenwasserstoffe durch reduktive Abspaltung funktioneller Gruppen aus entsprechenden Ausgangsverbindungen hergestellt. Die Spaltung von Kohlenstoff-Heteroatom- und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen erfolgte an einem Pd/SiO₂-Katalysator in der Gasphase.

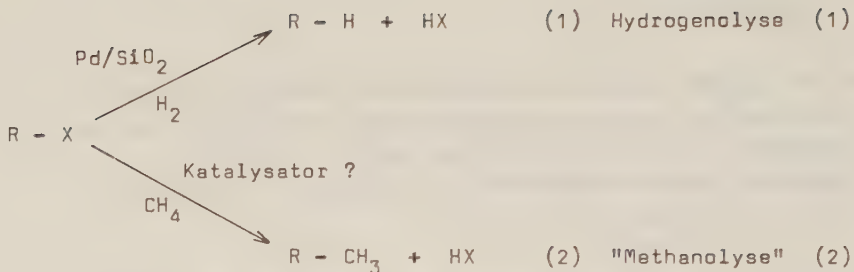
Im Folgenden sollen nun Versuche zum Aufbau von Kohlenwasserstoffen durch Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen durchgeführt werden. Dieses Ziel soll auf zwei verschiedenen Wegen erreicht werden:

- 1) "Methanolyse" funktioneller Gruppen, d.h. Ersatz einer funktionellen Gruppe nicht durch Wasserstoff (Hydrogenolyse), sondern durch eine Methylgruppe.
- 2) Umlagerung isomerer Kohlenwasserstoffe zum thermodynamisch stabileren. Auf diesem Weg soll versucht werden, Dodecahedran herzustellen.

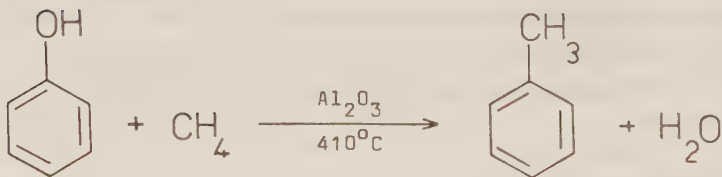
Beide Reaktionstypen sollen in der Gasphase an geeigneten Katalysatoren durchgeführt werden.

4.1. Methanolyse funktioneller Gruppen

Im Folgenden werden Versuche durchgeführt, bei denen eine funktionelle Gruppe nicht durch Wasserstoff (1) ersetzt werden soll, sondern durch eine Methylgruppe (2).



Ein Beispiel für eine solche Reaktion ist die "Methanolyse" von Phenol zu Toluol (157):



Als C₁-Baustein für solche Reaktionen sollte prinzipiell nicht nur CH₄, sondern auch CO₂ und CO geeignet sein.

Neben diesen "natürlich" vorkommenden C₁-Quellen gibt es noch die in Tabelle 17 gezeigten funktionalisierten C₁-Bausteine: Methanol, Methylchlorid, Formaldehyd, Ameisensäure, Oxalsäure, Acetaldehyd, Essigsäure und Methylacetat.

Tab. 17: Funktionalisierte C_1 -Bausteine und die daraus erzeugten C_1 -Spezies

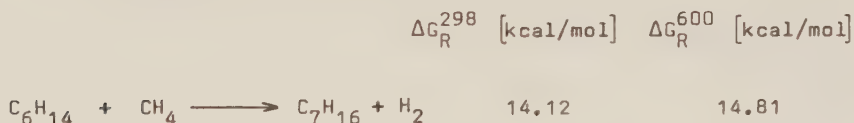
Funktionalisierter C_1 -Vorläufer	In situ erzeugte C_1 -Spezies
CH_3OH CH_3Cl	CH_4
HCHO (HCHO) _{Para}	CO
HCO_2H (CO_2H) ₂	CO_2 2 CO_2
CH_3CHO CH_3CO_2H	CO + CH_4 CO_2 + CH_4
$CH_3CO_2CH_3$	CO_2 + 2 CH_4

Alle diese Verbindungen können als " CH_4 ", " CO_2 " oder "CO"-Analoge betrachtet werden. Durch Defunktionalisierung kann aus ihnen aktiviertes CH_4 , CO_2 bzw. CO in situ auf der Katalysator-Oberfläche erzeugt werden. Möglicherweise sind die so erzeugten C_1 -Spezies aktiver als die durch Adsorption von CH_4 , CO_2 oder CO erzeugten und daher geeigneter zur Durchführung von Methanolysereaktionen.

Die Bildung von CO und CH_4 , z.B. aus Acetaldehyd, kann durch ihr charakteristisches IR-Spektrum nachgewiesen werden ¹²²⁾. Dazu wird das Produkt-U-Rohr direkt mit einer IR-Gaszelle verbunden, in die die Gase strömen können.

Thermodynamik zur Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-
Bindungen

Die Reaktion von CH_4 mit einem nicht aktivierten Kohlenwasserstoff ist thermodynamisch nicht begünstigt, wie das folgende Beispiel zeigt ²²⁾:



Thermodynamisch begünstigt ist dagegen die Reaktion von Methan mit einem aktivierten, d.h. funktionalisierten Kohlenwasserstoff. Wie in Tabelle 18 gezeigt, erweist sich hierbei eine Vielzahl verschiedener funktioneller Gruppen als geeignet ²²⁾:

Tab. 18: Thermodynamik zur Methanolyse funktioneller Gruppen

	ΔG_R^{298} [kcal/mol]	ΔG_R^{600} [kcal/mol]
 + CH ₄ → 	- 6.94	7.32
 + CH ₄ + H ₂ → 	-38.42	-19.47
 + CH ₄ →  + H ₂ O	- 7.64	- 7.01
 + CH ₄ + H ₂ →  + H ₂ O	-15.41	- 6.31
 + CH ₄ →  + HCl	- 2.61	- 2.17

Während die Addition von Methan an ungesättigte Verbindungen wohl durch deren Hydrierung thermodynamisch begünstigt ist, ist es bei der Methanolyse funktioneller Gruppen die Bildung von Wasser oder HCl, die diese Reaktionen begünstigt.

Wird Methan durch CO₂ bzw. CO ersetzt, so werden die Reaktionen funktionalisierter Kohlenwasserstoffe mit diesen thermodynamisch noch stärker begünstigt ²²⁾. Zur Aufnahme des Sauerstoffs in Wasser werden allerdings große Mengen Wasserstoff benötigt.

Als Nachteil der Reaktionen mit CO₂ könnte sich seine im Vergleich zu H₂O größere thermodynamische Stabilität erweisen ²²⁾.

	ΔG_R^{298} [kcal/mol]	ΔG_R^{600} [kcal/mol]
H ₂ O	- 54.64	- 51.16
CO	- 32.81	- 39.36
CO ₂	- 94.26	- 94.45

Werte der freien Bildungsenthalpien von Reaktionen funktionalisierter Kohlenwasserstoffe mit CO₂ bzw. CO sind in den Tabellen 19a und 19b zusammengefaßt.

Tab. 19a: Thermodynamik zur Homologisierung funktionalisierter Kohlenwasserstoffe mit CO_2

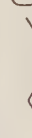
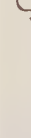
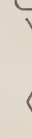
		ΔG_R^{298} [kcal/mol]	ΔG_R^{600} [kcal/mol]
	$+ \text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \longrightarrow$	-34.01	- 9.96
	$+ \text{CO}_2 + 5\text{H}_2 \longrightarrow$	-65.35	-32.44
	$+ \text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \longrightarrow$	-34.78	-20.43
	$+ \text{CO}_2 + 5\text{H}_2 \longrightarrow$	-43.82	-20.88
	$+ \text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \longrightarrow$	-29.78	-15.55

Tab. 19b: Thermodynamik zur Homologisierung funktionalisierter Kohlenwasserstoffe mit CO

	ΔG_R^{298} [kcal/mol]	ΔG_R^{600} [kcal/mol]
 + CO + 3H ₂ →  + H ₂ O	-40.82	-13.89
 + CO + 4H ₂ →  + H ₂ O	-72.16	-36.37
 + CO + 3H ₂ →  + 2H ₂ O	-41.82	-24.36
 + CO + 4H ₂ →  + 2H ₂ O	-50.63	-24.81
 + CO + 3H ₂ →  + H ₂ O + HCl	-36.59	-19.48

Auch Reaktionen funktionalisierter C_1 -Vorläufer mit nicht aktivierten bzw. aktivierten Kohlenwasserstoffen sind thermodynamisch wegen der Bildung von H_2O oder HCl begünstigt. Tabelle 20 zeigt die freien Bildungsenthalpien zur Homologisierung von n-Propan bzw. n-Propanol mit Methanol, Methylchlorid, Formaldehyd und Ameisensäure als C_1 -Baustein.

Tab. 20: Homologisierung eines nicht aktivierten (n-Propan) und aktivierten (n-Propanol) Kohlenwasserstoffs mit funktionalisierten C₁-Bausteinen

		ΔG_R^{298} [kcal/mol]	ΔG_R^{600} [kcal/mol]
	+ CH ₃ OH →  + H ₂ O	-13.83	-13.34
	+ CH ₃ Cl →  + HCl	- 5.77	- 5.46
	+ HCHO + H ₂ →  + H ₂ O	-26.40	-17.50
	+ HCO ₂ H + 2H ₂ →  + 2H ₂ O	-23.42	-16.32
	+ CH ₃ OH + H ₂ →  + 2H ₂ O	-35.56	-35.20
	+ CH ₃ Cl + H ₂ →  + H ₂ O + HCl	-25.50	-27.32
	+ HCHO + 2H ₂ →  + 2H ₂ O	-48.13	-39.36
	+ HCO ₂ H + 3H ₂ →  + 3H ₂ O	-45.15	-38.18

Von Reaktionen mit CH_4 , CO_2 und CO als C_1 -Baustein finden die mit CO breite industrielle Anwendung. Sie liefern eine Vielzahl wichtiger Synthesezwischen- und Endprodukte ²¹⁾.

CO als C_1 - Baustein

CO findet in folgenden industriell durchgeführten Prozessen als C_1 -Baustein Verwendung:

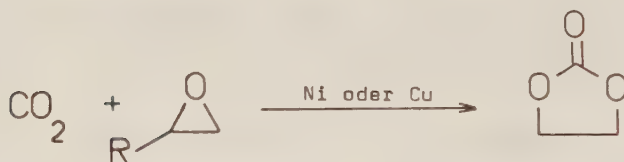
- 1) Fischer-Tropsch-Synthese: die katalytische Hydrierung von CO an geeigneten Katalysatoren liefert Kohlenwasserstoffe, die als Benzin Verwendung finden ¹⁵⁸⁾.
- 2) Synthese von Methanol durch unvollständige Hydrierung ¹⁵⁹⁾.
- 3) Hydroformylierung: unter der katalytischen Wirkung von $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ entstehen aus CO, H_2 und Olefinen unter Druck Aldehyde ¹⁶⁰⁾.
- 4) Oxo-Synthese: wird unter Hydroformylierungsbedingungen unter großem Wasserstoff-Überschuß gearbeitet, so erfolgt die Reduktion des Aldehyds zum Alkohol ¹⁶¹⁾.
- 5) Nach Reppé werden aus Acetylen und CO unter der katalytischen Wirkung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ α , β -ungesättigte Carbonsäuren erhalten, z.B. aus Acetylen Acrylsäure ¹⁶²⁾.
- 6) Die Addition von CO an Carboniumionen liefert nach Koch-Haaf Carbonsäuren ¹⁶³⁾.

Weitere Beispiele werden von J. Falbe in einer Monographie zusammengefaßt ¹⁶⁴⁾.

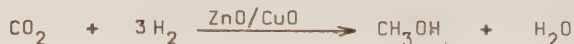
CO₂ als C₁ - Baustein

CO₂ findet in verschiedenen industriellen Prozessen Verwendung als C₁-Baustein.

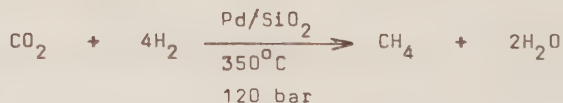
- 1) Herstellung von Hochpolymeren aus CO₂ und Epoxiden ¹⁶⁵).
- 2) Herstellung cyclischer Carbonate des Typs 1.3-Dioxolan-2-ons aus CO₂ und Epoxiden unter der katalytischen Wirkung von Nickel oder Kupfer ¹⁶⁶):



- 3) In Gegenwart eines ZnO/CuO-Katalysators gelingt die partielle Reduktion des CO₂ zu Methanol ¹⁶⁷):

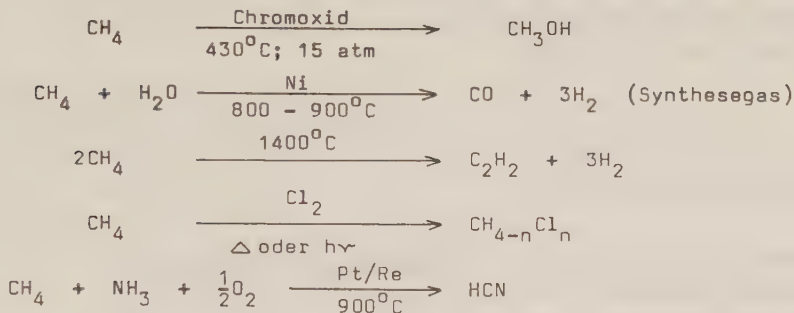


- 4) Unter geeigneten Reaktionsbedingungen ist an Pd/SiO₂ die vollständige Reduktion des CO₂ zu CH₄ möglich ¹⁶⁸):



CH₄ als C₁ - Baustein

Methan ist ein reaktionsträger Kohlenwasserstoff. Es reagiert nur mit hochreaktiven Reagenzien oder nur unter sehr verschärften Reaktionsbedingungen.



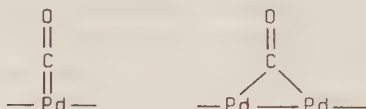
Durch partielle Oxidation von Methan in Gegenwart von Luft an Chromoxid-Katalysatoren wird Methanol erhalten ¹⁶⁹⁾. Partielle Oxidation an Nickel-Katalysatoren in Gegenwart von Wasserdampf führt zu Synthesegas ¹⁷⁰⁾. Im elektrischen Lichtbogen erfolgt Acetylen-Bildung aus Methan ¹⁷¹⁾. Die Herstellung von Blausäure aus CH₄ und NH₃ wird in oxidierender Atmosphäre an einem Pt/Re-Katalysator bei 900°C durchgeführt ²¹⁾. Die radikalische Chlorierung von Methan wird großtechnisch durchgeführt ²¹⁾. An supersauren Katalysatoren wird Methan direkt an Olefine addiert ¹⁷²⁾. Die schon erwähnte Methanolyse von Phenol zu Toluol ist ein Beispiel für die direkte Verwendung von CH₄ als C₁-Baustein ¹⁵⁷⁾. Die Aktivierung von Methan und anderer gesättigter Kohlenwasserstoffe in homogen durchgeführter Katalyse findet in letzter Zeit großes Interesse ¹⁷³⁾.

Reaktionen von Methan mit ungesättigten Verbindungen unter heterogenen Gasphasen-Bedingungen werden in unserem Arbeitskreis untersucht ¹⁷⁴⁾. Bei der Umsetzung von Methan mit Benzol

bei 300°C werden an einem Ni/SiO₂-Katalysator bis zu 7% Toluol gebildet. An Ni/Sodalit wird bei 310°C im System Methan/Cyclopentan 33% Benzol, 9% Toluol und 13% Cyclopentan erhalten. Am gleichen Katalysator werden bei 300°C und 1 atm aus Methan und Methylen cyclopentan bis zu 23% Toluol gebildet. Die von Ni/SiO₂ (7.5% Ni) bei 330°C und 10 atm katalysierte Addition von Methan an Propen führt zu einem komplexen Kohlenwasserstoff-Gemisch: C₁-C₂ (53%), C₃H₈ (26%), C₄H₁₀ (8.5%) und C₅-C₆ (13%).

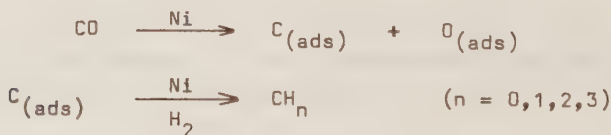
CO auf Metalloberflächen

Die Adsorption von CO an Metall-Oberflächen ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. IR-Banden von an Pd/Al₂O₃ adsorbiertem CO werden einer linearen und verbrückten Spezies zugeordnet ¹⁷⁵:



Im Wasserstoffstrom erfolgt die Reduktion beider Spezies zu Methan, während sich eine ebenfalls gebildete Formatspezies als inaktiv erweist.

An Nickel wird dissoziative Adsorption von CO beobachtet ¹⁷⁶). Untersuchungen zeigen, daß im Wasserstoffstrom (CH_n)-Spezies gebildet und zu CH₄ hydriert werden, wobei acetylenische, vinylidenische und Alkylspezies gebildet werden.



In einem Gemisch aus C_2H_4 , CO und H_2 werden an Fe, Co und Ni im IR Carboxylatbanden beobachtet¹⁷⁷⁾.

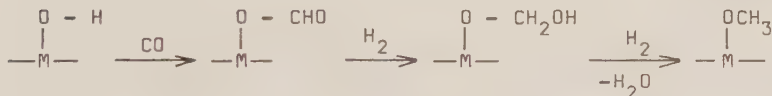


M = Fe, Co, Ni

Die Formatbildung an Ni wird der Fähigkeit des CO zur Insertion in eine Metall-Hydrid-Bindung zugeschrieben¹⁷⁸⁾.



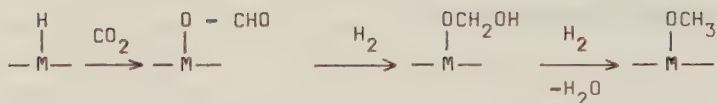
Bei der Methanol-Synthese aus CO und H_2 werden auf der Oberfläche eines Cr/Zn-Katalysators Alkoxy Spezies nachgewiesen¹⁷⁹⁾.



Die Bildung dieser Spezies erfolgt durch Insertion des CO in eine Metall-Sauerstoff-Bindung.

CO₂ auf Metalloberflächen

Im System CO₂/H₂ werden an Pd/SiO₂-Katalysatoren Alkoxy-Spezies nachgewiesen. Diese werden durch Insertion des CO₂ in eine Metall-Hydrid-Bindung und anschließende Reduktion gebildet¹⁷⁹⁾:

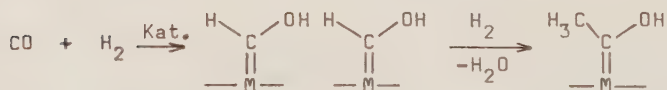


CH₄ auf Metalloberflächen

Methan ist ein stabiler Kohlenwasserstoff. Zur Spaltung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung sind 104 kcal/mol nötig. Dennoch wird diese Bindung an einer Vielzahl von Metallen aktiviert. Bei H/D-Austauschversuchen werden bevorzugt CH₃D- und CD₄-Spezies gebildet¹⁸⁰⁾. Dies wird auf die Bildung von Alkyl- und Carbid-Spezies zurückgeführt. Die Aktivierung von CH₄ durch selektiv photoangeregte Cu₂-Spezies wird beschrieben¹⁸¹⁾.

Möglicher Mechanismus zur Bildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung

- 1) Für das Kettenwachstum an Fischer-Tropsch-Katalysatoren schlug Anderson¹⁸²⁾ im System CO/H₂ die intramolekulare Dehydratisierung folgender Oberflächenspezies vor.

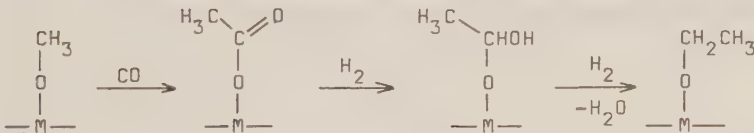


- 2) Nach neueren Untersuchungen soll Kettenwachstum im System CO/H₂ durch Insertion von CO in eine Metall-Alkyl-Bindung¹⁸³⁾

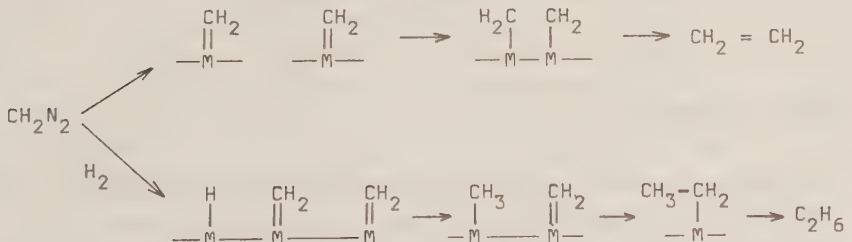
erfolgen. Hydrierung der so gebildeten Metall-Acyl-Spezies führt zu einer neuen Metall-Alkyl-Spezies, in die im nächsten Schritt wiederum Insertion von CO erfolgt.



- 3) Die CO-Insertion kann auch in eine Metall-Alkoxy-Bindung unter Bildung einer Carboxylat-Spezies erfolgen ¹⁸⁴⁾:

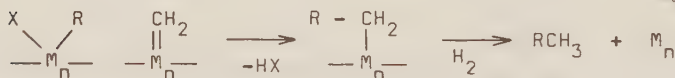


- 4) Die thermische Zersetzung von Diazomethan an verschiedenen Metalloberflächen liefert vorwiegend Ethylen. In Gegenwart von H_2 wird Ethan gebildet, das durch Insertion eines CH_3 -Chemisorbats in eine Ethylen-Spezies entsteht ¹⁸⁵⁾.



Reduktion einer Methylen- zu einer Methylgruppe, gefolgt von der Insertion einer Methylengruppe in eine Metall-Alkyl-Bindung führt zum Kettenwachstum.

Die Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in den beabsichtigten Reaktionen könnte folgendermaßen ablaufen: Durch Adsorption von CH_4 , CO_2 , CO oder funktionalisierten C_1 -Vorläufern werden aktive (CH_n) -Oberflächen-Spezies gebildet. Untersuchungen in unserem Arbeitskreis zeigten, daß solche Spezies, z.B. carben-ähnliche, für die Addition von Methan an Olefine eine Rolle spielen ¹⁷⁴⁾. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von Tanaka et al. erhalten ¹⁸⁶⁾. Carben-ähnliche Oberflächen-Spezies könnten an Metall-Alkyl-Spezies, gebildet durch Hydrogenolyse geeigneter funktionalisierter Kohlenwasserstoffe RX addiert werden, z.B.:



Wie auf den vorherigen Seiten dargelegt könnten CO_2 und CO direkt in Metall-Alkyl-Bindungen insertieren.

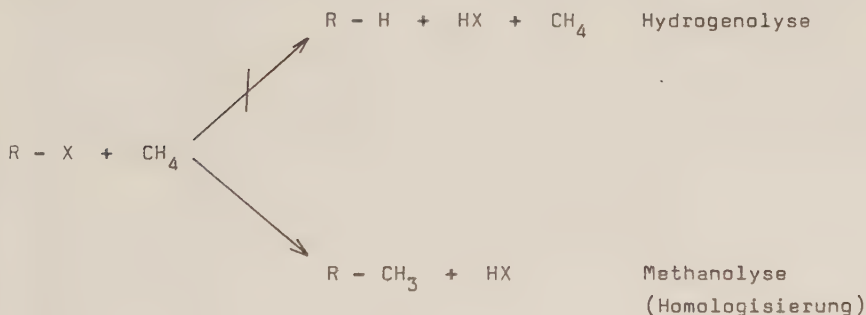
Diese Prozesse könnten prinzipiell mehrmals erfolgen, wobei höhere Kohlenwasserstoff-Homologe gebildet würden. Weiterhin könnten C_1 -Spezies mit sich selbst reagieren.

Katalysatorwahl

Als Konkurrenzreaktion der beabsichtigten Homologisierung ist mit der Hydrogenolyse, d.h. der Abspaltung der funktionellen Gruppe X (wie sie an Pd/SiO_2 in den Kapiteln 3.3 und 3.4 untersucht wurde) zu rechnen, ohne daß es zur Bildung

einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung zwischen den Reaktanden kommt. Beide Reaktionen sind thermodynamisch möglich (S. 46, 158).

Neben geeigneter Aktivierung der Reaktanden ist daher als wichtigste Forderung an den Katalysator selektives Reaktionsverhalten zu stellen: die Hydrogenolysereaktion muß an einem geeigneten Katalysator zugunsten der Homologisierung unterdrückt werden, d.h. sie muß mit unendlich langsamer Geschwindigkeit ablaufen:



Als Katalysator wurde ein für industriell durchgeführte Reforming-Prozesse entwickelter Pt/Re/ Al_2O_3 -Katalysator (0.2% Pt; 0.6% Re)¹⁸⁷⁾ verwendet. Dieser zeichnet sich durch hohe Kohlenstoff-Kohlenstoff-Isomerisierungsaktivität aus sowie durch hohe Stabilität gegenüber Desaktivierung durch coke-formation (S. 24). Diese wird insbesondere bei der Verwendung von C_1 -Trägern wie Methan beobachtet.

Versuche zur Homologisierung aktivierter Kohlenwasserstoffe
mit CH₄, CO₂ und CO

Als aktivierte Kohlenwasserstoffe wurden 1-Hexen, 1-Hexin, n-Heptanol, n-Heptanal sowie n-Heptylchlorid eingesetzt. CH₄, CO₂ und CO wurden mit Wasserstoff im Verhältnis 1 : 1 gemischt. Die intensive Durchmischung der Gase erfolgte vor dem Durchströmen des Edukt-U-Rohrs, in dem der aktivierte Kohlenwasserstoff gerade zum Verdampfen gebracht wurde. Als Katalysator wurde Pt/Re/Al₂O₃ (0.2% Pt; 0.6% Re) verwendet. Die Reaktionstemperatur betrug 330°C.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 21 zusammengefaßt. Die Zahlen geben den relativen Anteil im Produktgemisch an (ermittelt aus GC).

Tab. 21: Homologisierung funktionalisierter Kohlenwasserstoffe
mit CH₄, CO₂ und CO an Pt/Re/Al₂O₃ a) bei 330°C

RX	Produkt (a)	CH ₄ b)			CO b)			CO ₂ b)		
		C ₆ H ₁₄	C ₇ H ₁₆	C ₈ H ₁₈	C ₆ H ₁₄	C ₇ H ₁₆	C ₈ H ₁₈	C ₆ H ₁₄	C ₇ H ₁₆	C ₈ H ₁₈
C ₆ H ₁₂	1	-	-	-	1	-	-	1	-	-
C ₆ H ₁₀	1	-	-	-	1	-	-	1	-	-
C ₇ H ₁₅ OH	5.8	5.5	1	1	24	3	1	9	5	1
C ₆ H ₁₃ CHO	4.8	6.8	1	1	-	-	-	20	4	1
C ₇ H ₁₅ Cl	-	1	-	-	-	1	-	-	1	-

a) 0.2% Pt; 0.6% Re

b) mit H₂ (1:1)

Nur mit n-Heptanol und n-Heptanal als funktionalisiertem Kohlenwasserstoff wird die Bildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung beobachtet. Der homologe Kohlenwasserstoff, n-Octan, ist jedoch der mit Abstand kleinste Anteil im Produktgemisch. Für n-Heptanol scheint dabei CO_2 der geeigneteren C_1 -Baustein zu sein, für n-Heptanal dagegen CH_4 . CO schneidet bei n-Heptanol und n-Heptanal jeweils am schlechtesten ab.

Keiner der C_1 -Bausteine kann unter den gegebenen Reaktionsbedingungen an ungesättigte Verbindungen (n-Hexen, n-Hexin) addiert werden.

n-Hexan und n-Hexin werden in Gegenwart von CH_4 , CO_2 und CO glatt zu n-Hexan hydriert. Bei funktionalisierten Kohlenwasserstoffen werden die auch an Pd/SiO_2 (Kap. 3.3. und 3.4.) gebildeten Hydrogenolyseprodukte als Hauptanteil im Produktgemisch gebildet. In Gegenwart von CH_4 , CO_2 oder CO wird n-Heptanol zu n-Heptan und n-Hexan deoxygeniert bzw. dehydroxymethyliert, n-Heptanal zu n-Hexan decarboxyliert. n-Heptylchlorid wird zu n-Heptan dechloriert.

Wie die thermodynamische Betrachtung zeigte, stehen die Homologisierungs- und Hydrogenolysereaktionen in Konkurrenz, wobei die Hydrogenolyse gegenüber der Homologisierung begünstigter ist. Offensichtlich erfüllt der $\text{Pt/Re/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator nicht die an ihn gestellte Selektivitätsforderung.

Die Bildung des homologen Kohlenwasserstoffes, wenn auch nur in geringer Menge, zeigt, daß diese Reaktion potentiell möglich ist. Im Folgenden werden daher Versuche zur Homologisierung von n-Heptanol und n-Heptanal mit funktionalisierten C_1 -Bausteinen durchgeführt.

Versuche zur Homologisierung von n-Heptanol und n-Heptanal
mit funktionalisierten C₁-Bausteinen

Folgende funktionalisierte C₁-Bausteine wurden eingesetzt:

Methanol, Methylchlorid	als CH ₄ -Analoge
para-Formaldehyd	als CO-Analoges
Ameisensäure, Oxalsäure	als CO ₂ -Analoge

Andere funktionalisierte C₁-Bausteine liefern CH₄, CO oder CO₂-Analoge nebeneinander, z.B.:

Acetaldehyd	als CH ₄ - und CO-Analoges
Essigsäure	als CH ₄ - und CO ₂ -Analoges
Methylacetat	als CH ₄ - und CO ₂ -Analoges

Durch Defunktionalisierung dieser funktionalisierten C₁-Vorläufer werden gleichzeitig hohe Konzentrationen von C₁-Oberflächenspezies gebildet.

n-Heptanol (bzw. n-Heptanal) und der jeweilige funktionalisierte C₁-Baustein befinden sich in zwei verschiedenen U-Rohren und werden bei der jeweiligen Siedetemperatur im Wasserstoffstrom verdampft. Durchmischung der Reaktanden erfolgt durch Verwirbelung an Glasperlen im Reaktionsrohr vor der Katalysatorzone.

Da möglicherweise nicht immer gleichzeitiges Verdampfen der beiden Reaktanden gewährleistet war, sind die in Tabelle 22 zusammengefaßten Ergebnisse nicht identisch mit denen in einer geeigneteren Versuchsanordnung erhaltenen. Die Zahlen geben den relativen Anteil im Produktgemisch an (ermittelt aus GC).

Tab. 22: Homologisierung von n-Heptanol und n-Heptanal mit
funktionalisierten C₁-Vorläufern an Pt/Re/Al₂O₃ a) bei 330°C

	C ₇ H ₁₅ OH			C ₆ H ₁₃ CHO		
Produkt (e) C ₁ -Vorläufer	C ₆ H ₁₄	C ₇ H ₁₆	C ₈ H ₁₈	C ₆ H ₁₄	C ₇ H ₁₆	C ₈ H ₁₈
CH ₃ OH	1.5	1	-	2.3	1	-
CH ₃ Cl				2.5	1	-
CH ₃ CHO	34	18	1	32	0.3	1
CH ₃ CO ₂ H	3	1	-	12	1	-
HCO ₂ H	2	1	-	4	1	-
(CO ₂ H) ₂	2.7	1	-	5.3	1	-
(HCHO) ₂	32	22.5	1	12	9	1
CH ₃ CO ₂ CH ₃	2.6	1	-	14.3	1	-

a) 0.2% Pt; 0.6% Re

Nur bei Verwendung von Acetaldehyd und para-Formaldehyd als funktionalisierte C_1 -Bausteine wird n-Octan als Homologisierungsprodukt von n-Heptanol bzw. n-Heptanal gebildet. Dabei scheint n-Heptanal geeigneter zu sein als n-Heptanol. Für n-Heptanol ist bei Verwendung von Acetaldehyd oder para-Formaldehyd kein signifikanter Unterschied auf die Homologisierung zu erkennen. Zur Homologisierung von n-Heptanal ist dagegen Formaldehyd gegenüber Acetaldehyd etwas geeigneter.

Da mit CH_4 -Analogen (Methanol, Methylchlorid) kein Homologisierungsprodukt gebildet wird, muß wohl das CO-Analoge des Acetaldehyds für die Homologisierung verantwortlich sein.

CO_2 -Analoge (z.B. Ameisensäure, Oxalsäure) sind zur Homologisierung weder von n-Heptanol noch n-Heptanal geeignet. Der größte Anteil im Produktgemisch sind die entsprechenden Hydrogenolyseprodukte von n-Heptanol bzw. n-Heptanal. In Gegenwart aller funktionalisierter C_1 -Bausteine wird n-Heptanol zu n-Heptan bzw. n-Hexan deoxygeniert bzw. dehydroxymethyliert, n-Heptanal zu n-Hexan decarbonyliert.

4.2. Umlagerung isomerer Kohlenwasserstoffe zum thermodynamisch stabileren: Versuche zur Herstellung von Dodecahedran

Zur Synthese des Dodecahedrans sind verschiedene Konzepte entwickelt worden:

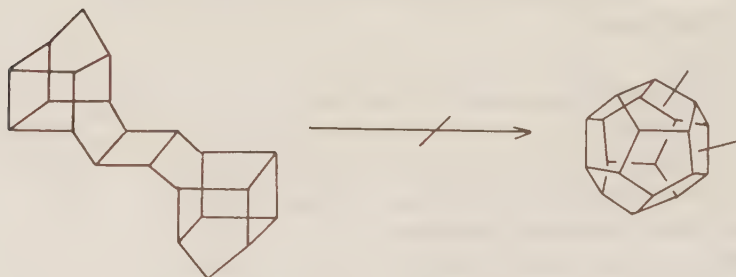
- 1) Aufbau durch Verknüpfung zweier "Fragmente"
 - a) zwei C_{10} -Einheiten (Woodward) 188)
 - b) eine C_{15} - und eine C_5 -Einheit (Eaton) 189)
 - c) eine C_{16} - und eine C_4 -Einheit (Paquette) 190)

- 2) Schrittweiser Aufbau (Paquette) ¹⁹¹⁾
- 3) Thermodynamisch kontrollierte Umlagerung geeigneter Isomeren (Schleyer, LeGoff) ¹⁹²⁾.

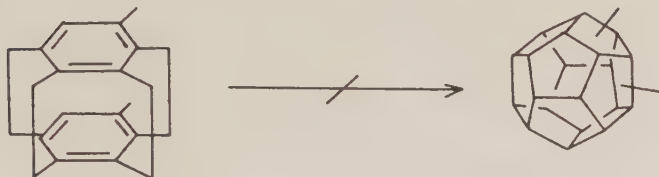
Bislang führte als einziges das Paquette'sche Konzept zum Erfolg ⁵⁾ (schrittweiser Aufbau). Zwar ist die Synthese des Dodecahedrans ein Höhepunkt präparativer Alicyclenchemie, doch erweist sie sich, insbesondere wegen der Anzahl nicht einfacher Syntheseschritte, die zu nur sehr wenig Dodecahedran führen, als unbefriedigend.

Erfolgversprechender zur Herstellung von Dodecahedran sollte die thermodynamisch kontrollierte Umlagerung geeigneter isomerer Kohlenwasserstoffe sein. Kraftfeldrechnungen zeigen, daß das Pentagondodecahedran das stabilste aller $C_{20}H_{20}$ -Polycycloalkane (Stabilomere) ist ¹⁹³⁾.

In unserem Arbeitskreis durchgeführte Umlagerungen verschiedener Kohlenwasserstoffe verliefen bislang erfolglos. Von Grubmüller eingesetzte Dimere des Homobasketens ($C_{22}H_{24}$) führten unter verschiedenen Reaktionsbedingungen nicht zu den erwarteten Dimethyldodecahedranen ¹⁹⁴⁾:

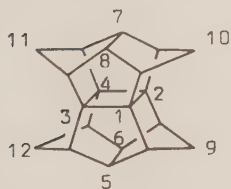


Erfolglos blieben auch die von Brosz durchgeführten Umlagerungsversuche des 4.13-Dimethyl[2₄]- (1.2.3.4)-cyclophans (C₂₂H₂₄) zu Dimethyldodecahedran ¹⁹⁵).



Die erfolglosen Umlagerungsversuche von Grubmüller und Brosz sind möglicherweise auf zu große strukturelle Verschiedenheit der Ausgangs-Kohlenwasserstoffe zu Dodecahedran zurückzuführen.

Aussichtsreichere Umlagerungs-Kandidaten sollten eine möglichst ähnliche Struktur zum Zielmolekül aufweisen, da dann nur wenige Reaktionsschritte zu diesem benötigt werden. Die Forderung nach struktureller Ähnlichkeit mit dem Zielmolekül erfüllt das von W.-D. Fessner kürzlich in einer eleganten, vergleichsweise einfachen Synthese hergestellte "Pagodan" ¹⁹⁶) x). Dieses ist bislang das dem Dodecahedran ähnlichste C₂₀H₂₀-Isomere.



(1)



(2)

x) Undecacyclo[9.9.0.0^{1.5.0}2.12.0^{2.18.0}3.7.0^{6.10.0}8.12.0^{11.15.0}13.17.0^{16.20}]eicosan.

Folgende Schritte führen von "Pagodan" (1) zu Dodecahedran (2):

- 1) Bildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung zwischen C_9 und C_{10} bzw. C_{11} und C_{12} .
- 2) Hydrogenolyse der Bindungen zwischen C_1 und C_2 bzw. C_3 und C_4 .

Kraftfeldrechnungen ¹⁹⁷⁾ zeigen, daß die Bindungen zwischen C_1 und C_2 (C_3 und C_4) gespannt sind und daher unter Hydrogenolysebedingungen leicht gespalten werden sollten. Dies gilt auch für die Bindungen zwischen C_5 und C_6 (C_7 und C_8). Daher ist es notwendig, die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Hydrogenolyse selektiv durchzuführen. Hydrogenolyse der $C_5 - C_6$ ($C_7 - C_8$)-Bindungen würde nicht zu Dodecahedran, sondern zu "Bis"-[4]peristylen führen ¹⁹⁸⁾.

Sind formal nur wenige Schritte vom Pagodan zum Dodecahedran nötig, so dürfte der tatsächliche Reaktionsverlauf weitaus komplizierter sein:

- 1) Die Hydrogenolyse der C_1-C_2 - bzw. C_3-C_4 -Bindungen muß mit Inversion an Kohlenstoff-Zentren erfolgen, so daß die Wasserstoffatome nach "außen" zeigen.
- 2) Die Bildung der letzten, im Monosecododecahedran zu Dodecahedran fehlenden Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung dürfte nicht einfach sein:



In C_{2v} -Dimethylmonosecododecahedran beträgt der Abstand der beiden Wasserstoffatome $1.95 \text{ \AA}$ und ist damit etwa $0.47 \text{ \AA}$ kleiner als der doppelte van der Waals Radius für Wasserstoff. Die abstoßende Wechselwirkung der beiden Wasserstoffatome hat zur Folge, daß der Abstand der beiden Kohlenstoffatome, zwischen denen die Bindung gebildet werden soll, $3.03 \text{ \AA}$ beträgt. Dies ist fast $1.5 \text{ \AA}$ mehr als der Abstand einer normalen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung¹⁹⁹⁾.

Versuche zur Umlagerung von Pagodan zu Dodecahedran

Mit der geringen zur Verfügung stehenden Menge Pagodan konnten nur wenige Umlagerungs-Versuche des Pagodans durchgeführt werden. Diese sollten zeigen, ob die beabsichtigte Reaktion prinzipiell möglich ist.

Die Ergebnisse dieser in enger Zusammenarbeit mit W.-O. Fessner durchgeführten Versuche sind in Tabelle 25 zusammengefaßt. Die Zahlen geben relative Mengen-Anteile an (ermittelt aus GC, SE 30 Glaskapillare, 25 m, 150°C). Es muß darauf hingewiesen werden, daß diese Werte auf Grund apparativer Bedingungen mit einem gewissen Fehler behaftet sind. Unsicherheiten in der Integration sind in der Tabelle gekennzeichnet.

Peaks $< 1\%$ bleiben in der Regel unberücksichtigt.

Tab. 25: Umlagerungs-Versuche von Pagodan zu Dodecahedran

Retentions- zeit [min]	Pt/Re/Al ₂ O ₃ 250°C	Pt/Re/Al ₂ O ₃ 350°C a)	Pt/Re/Al ₂ O ₃ 430°C	Pt/Re/Al ₂ O ₃ 350°C b)	Pd/C 350°C	Rh/C 350°C	Pd/Al ₂ O ₃ 350°C	m/e (GC/MS)
31.76		2.2	2.8	2.1	5.6			260 : C ₂₀ H ₂₀ 262 : C ₂₀ H ₂₂ 262 : C ₂₀ H ₂₂ 264 : C ₂₀ H ₂₄ 264 : C ₂₀ H ₂₄ 260 : C ₂₀ H ₂₀
32.35								
32.51								
32.88	7.9	4.0	3.9	5.3	18.6	8.3	47.2	
33.05		2.3	1.8	13.8	?	9.0	1.3	
33.65	7.1	8.6	8.2	4.0	11.1	3.9	7.2	
34.43		1.0	(16) c)	3.3		2.1		
34.65		1.5		4.3				
37.45		4.8	7.2	4.1	12.3	10.6	0.9	
37.57		2.7	7.1	3.3		?	?	
38.57	68.8	18.6	26.5	4.4	46.5	30.8	34.7	
38.80		3.1	2.0	2.1	4.4	2.2	2.0	
39.06	11.4	25.4	3.9	24.0		6.5	1.0	
40.17	4.8	8.1	1.9	10.8		1.3	0.2	
49.25	—	1.3	1.3	1.5	(?) 2.5	1.0	0.1	
Summe	100.0	83.6	66.6	83.0	95.4	81.3	94.6	

a) Katalysatormenge: 640 mg

b) Katalysatormenge: 2.8 g

c) Serie von Peaks < 1%

Mit einer Ausnahme (Pt/Re/Al₂O₃; 250°C) wird bei allen anderen Versuchen neben weiteren Signalen das für Dodecahedran typische Singulett im ¹H-NMR (3.38 ppm, CDCl₃) und ¹³C-NMR (66.93 ppm, CDCl₃) gefunden. Diese Werte stimmen mit den von Paquette veröffentlichten überein ⁵⁾.

Die GC- Analyse zeigt, daß die Umlagerung des Pagodans zu einer Vielzahl von Produkten führt. Ein Vergleich der GC's aller Versuche miteinander zeigt, daß fast alle Peaks sehr gut miteinander korreliert werden können. Von den GC-Peaks ließen sich bei den einzelnen Versuchen jeweils folgende auf Grund des Massenspektrums (GC/MS) zuordnen:

Pagodan:	33.65 min;	m/e	260
Dihydropagodan:	37.45 min;	m/e	262
Dodecahedran:	49.25 min;	m/e	260

Die Zuordnung wird durch das ¹H-NMR und ¹³C-NMR-Spektrum der entsprechenden GC-Fraktion gesichert.

Die Versuche mit einem Pt/Re/Al₂O₃-Katalysator zeigen die Temperatur-Abhängigkeit der Umlagerung von Pagodan. Während bei 250°C kein dem Dodecahedran zuzuordnender GC-Peak erhalten wird, ist dies sowohl bei 350°C wie 430°C der Fall. Der relative Anteil von Dodecahedran im Produktgemisch ist bei beiden Reaktionstemperaturen der gleiche. Dagegen zeigen andere Anteile im Produktgemisch Veränderungen.

Der Einfluß der Kontaktzeit auf die Umlagerung des Pagodans an Pt/Re/Al₂O₃ wurde bei 350°C mit verschiedenen Katalysatormengen (verschiedene Längen l der Katalysatorzone) untersucht:

540 mg	Katalysator	(l = 9 mm)
2.8 g	Katalysator	(l = 38 mm)

Der mit der größeren Katalysatormenge erhaltene relative Anteil an Dodecahedran ist mit 1.5% nur wenig größer als der mit der kleineren Katalysatormenge erhaltene von 1.3%.

Größeren Einfluß zeigt die Katalysatormenge auf einige andere Anteile im Produktgemisch.

Der Einfluß bi- bzw. monometallischer Katalysatoren auf die Dodecahedran-Bildung kann bislang nicht eindeutig geklärt werden. Mit einem $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator wird bezüglich der Dodecahedran-Bildung das schlechteste Ergebnis erhalten (nur 0.1%), mit einem Rh/C -Katalysator dagegen ein nur wenig schlechteres als mit einem $\text{Pt}/\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator (1.0%). Ob der an einem Pd/C -Katalysator mit 2.5% relativ hohe Anteil an Dodecahedran im Produktgemisch tatsächlich auf den Wechsel von polarem (Al_2O_3) zu unpolarem (C) Trägermaterial zurückzuführen ist, scheint fraglich. Wie erwähnt, ist die Integration wohl mit Fehlern behaftet. Der Dodecahedran-Anteil von 2.5% scheint zu hoch.

Dihydropagodan ist sicherlich eine mehrerer Zwischenstufen im Verlaufe der Umlagerung von Pagodan zu Dodecahedran. Am $\text{Pt}/\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator wird bei 250°C nicht nur kein Dodecahedran gebildet, sondern auch kein Dihydropagodan. Vermutlich sind weitere Zwischenstufen in den bei den einzelnen Versuchen erhaltenen Produktgemischen vorhanden. Der Versuch, eine solche Zwischenstufe, nämlich Disecododecahedran (Diseco bedeutet zwei fehlende Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zu Dodecahedran) nachzuweisen, verlief erfolglos. Zwar ist im GC/MS der entsprechende Peak (m/e 264) vorhanden, doch ist die Zuordnung mit Hilfe der ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie der entsprechenden GC-Fraktion nicht eindeutig.

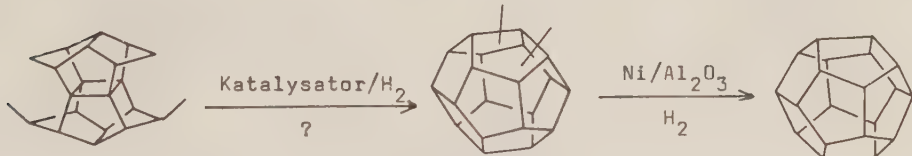
Kraftfeldberechnungen verschiedener möglicher Zwischenstufen bei der Umlagerung des Pagodans zu Dodecahedran werden von W.-O. Fessner in seiner Dissertation durchgeführt (197).

5. Ausblick

Versuche zur Umlagerung des "Pagodans" ($C_{20}H_{20}$) zu Dodecahedran ($C_{20}H_{20}$) verlaufen bislang nur mit mäßiger Ausbeute an Dodecahedran.

Folgende Verbesserungen werden vorgeschlagen:

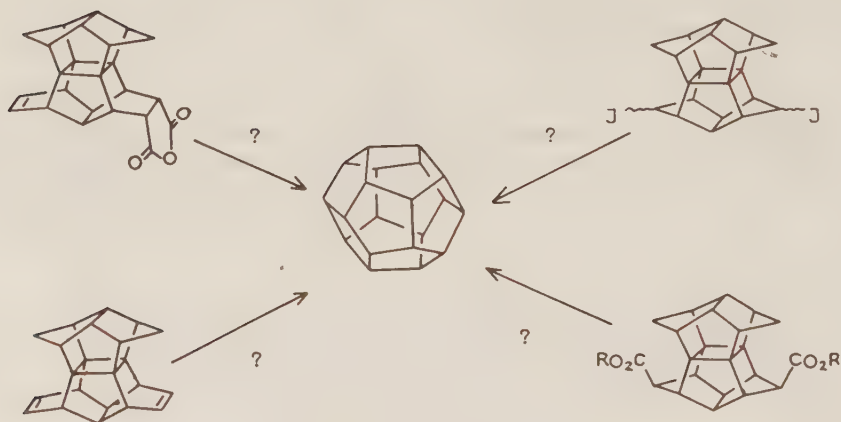
- 1) Geeignete Umlagerungs-Kandidaten als "Pagodan" wären methylierte "Pagodane". Dimethylpagodan könnte aus im Syntheseweg des "Pagodans" erhaltenen funktionalisierten Pagodanen (z.B. Dijodpagodan) hergestellt werden. Dimethylpagodane würden zu den ebenso interessanten Dimethyldodecahedranen führen, die mit dem in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Ni/Al_2O_3 -Katalysator¹⁰⁷⁾ in der Gasphase zum Dodecahedran demethyliert werden könnten.



Wie Versuche zur Herstellung von Adamantan bestätigen, kann die Ausbeute bei Umlagerungsreaktionen durch das Vorhandensein zusätzlicher Kohlenstoffatome erhöht werden²⁰⁰⁾. Während Tetrahydrodicyclopentadien nur zu 15% zu Adamantan umgelagert werden kann, liefert sein Homologes, 2,3-Tetramethylen-norbornan dagegen fast in 100%-Ausbeute Adamantan, noch dazu unter milderer Bedingungen.

- 2) Auch die von W.-D. Fessner im Synthesegang des "Pagodans" erhaltenen funktionalisierten "Pagodane" ¹⁹⁶⁾ sollten gegenüber "Pagodan" selbst geeignetere Umlagerungs-Kandidaten sein.

Ein für diese Reaktionen geeigneter Katalysator müßte neben Umlagerungs- auch Defunktionalisierungs-Eigenschaften aufweisen. Denkbar wäre eine Kombination der Umlagerungs-Eigenschaften des Pt/Re/Al₂O₃-Katalysators mit den Defunktionalisierungs-Eigenschaften des Pd/SiO₂-Katalysators. Die Entwicklung eines für die "defunktionalisierende Umlagerung" funktionalisierter Pagodane geeigneten Katalysators würde die Synthese des Dodecahedrans bedeutend verkürzen, da Pagodan selbst dafür dann nicht mehr benötigt würde.



3) Verbesserung des Katalysators.

Bimetallische Katalysatoren besitzen überaus komplexe Oberflächenstrukturen. Ihre Entwicklung zeigt einen neuen Trend in der Katalysator-Forschung ²⁰¹⁾.

Synergetische Effekte hängen von der Zusammensetzung des Katalysators ab. Daher sollten Pt/Re-Katalysatoren mit verschiedenen Platin- bzw. Rhenium-Konzentrationen bezüglich ihrer Umlagerungseigenschaften gegenüber verschiedenen "Pagoda"-Systemen untersucht werden.

Die Entwicklung eines geeigneten bimetallichen Katalysators dürfte die einfache Herstellung größerer Mengen Dodecahedran und damit die Untersuchung seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften sicherstellen.

6. Experimenteller Teil

Allgemeines

Für die analytischen Untersuchungen wurden folgende Geräte verwendet:

IR: IR-Spektralphotometer Beckmann Acculub 1

NMR: 60-MHz-¹H-NMR: Spektrometer Jeol JNM-C-60HL
25-MHz-¹³C-NMR: Spektrometer Jeol JNM-PS-100
Für die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Messungen wurde TMS als innerer Standard verwendet.

MS: Massen-Spektrometer Varian MAT CH-48.

GC/MS: Finigan 3200 E mit Datensystem Finigan 6000.

GC: Perkin-Elmer GC Sigma 1, FID
SE 30 Glaskapillare 12 m und 25 m
Carbowax Glaskapillare 25 m

Perkin-Elmer GC 990, FID
Porapack QS, 1 m

Hewlett-Packard GC 5750 G, FID
Porapack QS 1 m

Für die Messungen der Drehwinkel $[\alpha]$ wurde ein Halbschattenpolarimeter nach F. Lippich von Schmidt & Haensch verwendet.

Das elektrische Heizband zum Verdampfen flüssiger Substanzen stammte von Wittmann GmbH, Heidelberg (Länge: 1 m, Leistung: 150 W). Die Temperatur des Heizbandes wurde durch ein Kontaktthermometer kontrolliert.

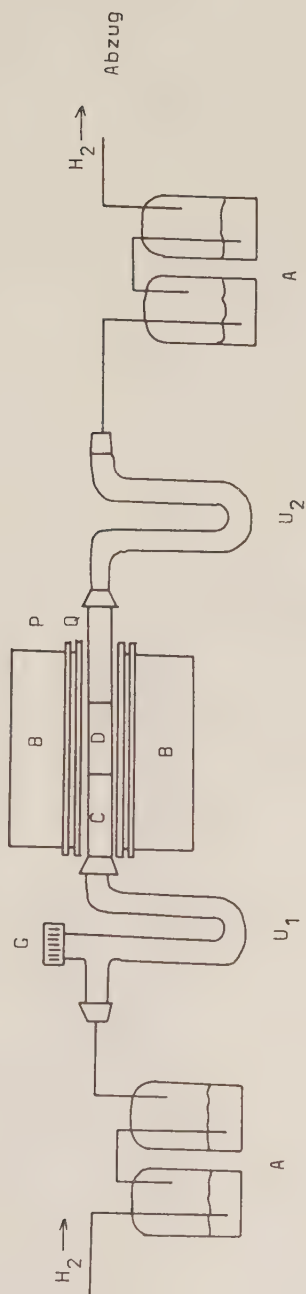
Zur Aufrechterhaltung einer konstanten Reaktionstemperatur diente ein Fischer-Proportionalregler 0120/W, Genauigkeit $\pm 1^\circ\text{C}$, sowie ein Fischer-Thermofühler Pt-100 aus Edelstahl. Der Meßfühler befand sich zwischen Heizwicklung und Pyrexrohr P. Die wirkliche Temperatur in der Katalysatorzone wurde mit dem Thermometer bestimmt.

Als Trägergas wurde vorgereinigter H_2 (Linde) verwendet.

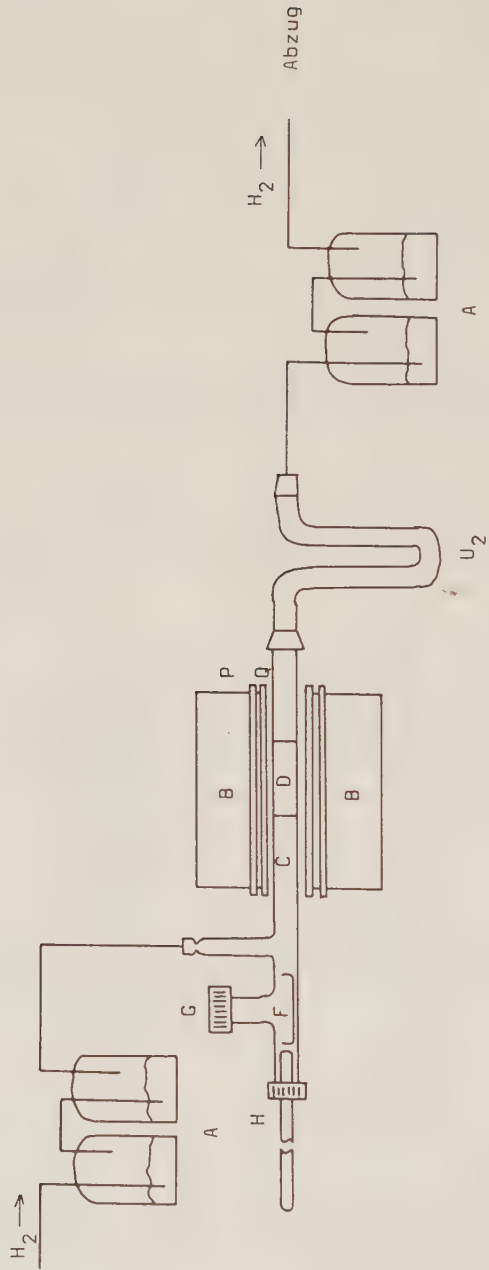
Die benutzte Apparatur ist in folgenden Skizzen dargestellt:

- 1) Apparatur zur Durchführung von Versuchen mit flüssigen Substanzen.
- 2) Apparatur zur Durchführung von Versuchen mit Festsubstanzen unter Normaldruck.
- 3) Apparatur zur Durchführung von Versuchen mit Festsubstanzen unter vermindertem Druck (8 - 10mm Hg-Säule)

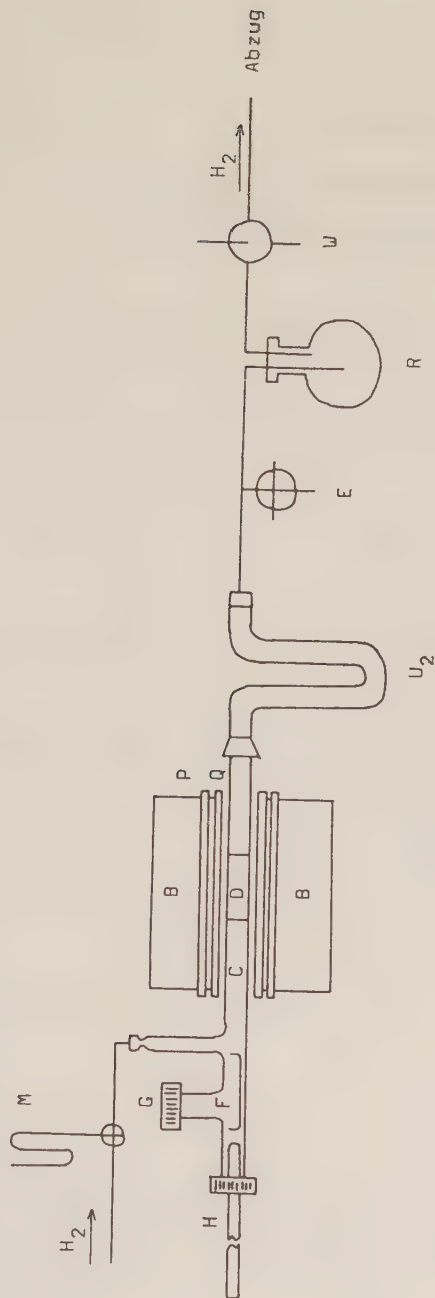
1) Apparatur zur Durchführung von Versuchen mit flüssigen Substanzen



2) Apparatur zur Durchführung von Versuchen mit Festsubstanzen unter Normaldruck



- 3) Apparatur zur Durchführung von Versuchen mit Festsubstanzen unter vermindertem Druck (8 - 10 mm Hg-Säule)



- A mit Öl gefüllte Sicherheitsflaschen
- B Ofen (Reaktor)
- C Reaktionsrohr: für Flüssigkeiten: l = 18 cm;
für Feststoffe: l = 48 cm;
Durchmesser beider Rohre: 18 mm
- D Katalysator, zwischen Glaswolle gepackt
Länge der Katalysatorzone: 3 - 3.5 cm
- U₁ U-Rohr, zum Verdampfen flüssiger Substanzen (mit elektrischem Heizband)
- U₂ U-Rohr, als Kühlfalle in flüssigem N₂, zum Auffangen des Produkts
- F Aluminium-Boot
- G Septumverschluß
- H Glasstab, Septumdichtung gegen Reaktionsrohr
- P Pyrexrohr; l = 310 mm, Durchmesser: 45 mm
- Q Quarzrohr; l = 310 mm, Durchmesser: 30 mm
- R Rückstoßkolben
- W Wasserstrahlpumpe
- E Belüftungshahn
- M Hg-Manometer

Zu- und Ableitung, U-Rohre und Reaktionsrohre sind durch NS-10-Schliffe verbunden.

Herstellung der Katalysatoren

Verwendete Trägermaterialien:

SiO_2	Woelm	DC	(zur Dünnschichtchromatographie)
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	Woelm	DC	sauer (zur Dünnschichtchromatographie)

Zur Herstellung eines Katalysators wird je 1g des entsprechenden Trägermaterials benötigt.

Verwendete Metallsalze und benötigte Mengen:

$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	von Ventron	150 mg
$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	von EGA-Chemie	170 mg
NH_4ReO_4	von Aldrich	3 mg

Das Metallsalz wird in möglichst wenig destilliertem Wasser gelöst und dazu das Trägermaterial eingeührt. Das Wasser wird am Rotationsverdampfer abgezogen, der so erhaltene Rückstand während 4 h im Trockenschrank bei 120°C getrocknet. Der so erhaltene fein pulverisierte Rohkatalysator wird zwischen Glaswolle in das Reaktionsrohr C gepackt und nach folgendem Zeit/Temperaturschema im Wasserstoffstrom (25 ml/min) reduziert:

130°C	40 min
180°C	100 min
210°C	40 min
250°C	80 min
280°C	40 min
330°C	30 min
380°C	30 min
430°C	60 min

Folgende kommerziell erhältliche Katalysatoren wurden verwendet:

Rosenmund-Katalysator: Pd/BaSO₄; 5% (Ventron)
Pd/C; 10% (Merck)
Rh/C; 5% (Merck)

Eingesetzte Verbindungen:

Nicht kommerziell erhältliche Verbindungen wurden nach literaturbekannten Verfahren hergestellt, z.B.:

Alkohole: 1-Hydroxyadamantan, 1-Hydroxymethyladamantan, 2-Phenyl-butan-(2)ol

Ether: 1-Methoxyadamantan, 1-Hydroxymethyladamantyl-n-hexylether

Halogenide: 1-Fluoradamantan, 1-Fluorheptan,
1-Adamantancarbonsäurechlorid

N-Verbindungen: 1-Nitroadamantan, n-Heptylsäureamid

S-Verbindungen: 4-[propan-1.3-dimercapto]heptan,
1-[propan-1.3-dimercapto]cycloheptan,
1-[propan-1.3-dimercapto]adamantan

Ester: 1-Adamantancarbonsäureethylester,
Benzoessäure-n-hexylester,
n-Octansäurecyclopentylester

Anhydride: 1-Adamantancarbonsäureanhydrid,
Bicyclo [2.2.1] norbornan-2.3-dicarbonsäureanhydrid, Bicyclo [2.2.2] octan-2.3-dicarbonsäureanhydrid, Bicyclo [3.2.2] norbornan-2.3-dicarbonsäureanhydrid, Tricyclo [4.2.2.0^{2.5}] decan-7.8-dicarbonsäureanhydrid

Typische Versuchsdurchführung

1g reduzierter Katalysator (Pd/SiO_2), zwischen Glaswolle gepackt, wurde eine Stunde bei 430°C im H_2 -Strom (25 ml/min) aktiviert. Die Equilibrierung der Reaktionstemperatur (330°C) erfolgte während 30 Minuten.

Flüssige Substrate

Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde das U-Rohr U_1 durch den Septum-Verschluß G mittels einer Spritze mit Substanz, z.B. n-Hexansäureanhydrid (472 mg = 2.20 mmol) beschickt. Das Substrat wurde langsam mit Hilfe eines elektrischen Heizbandes zum Verdampfen gebracht (220°C) und gelangte im H_2 -Strom in die Katalysatorzone. Die Reaktionsprodukte wurden in dem in flüssigem N_2 gekühlten U-Rohr U_2 aufgefangen.

Nach 6 Stunden wurde der Versuch beendet und das erhaltene Produkt analysiert.

$^1\text{H-NMR}$: Typisches Kohlenwasserstoff-Spektrum (Vergleich mit Aldrich Library of NMR-Spectra)

GC: Porapack QS 1 m, Säulenbedingungen: N_2 -Fluß: 22 ml/min; $T = 220^\circ\text{C}$; Retentionszeit identisch mit kommerziell erhältlichem n-Pentan.

Ausbeute: 120 mg (1.65 mmol)n-Pentan = 75%

Feste Substrate (unter Normaldruck)

Das sich während der Katalysatoraktivierung in dem Aluminiumboot F außerhalb der Reaktionszone befindliche Substrat, z.B. Bicyclo[2.2.1]heptan-2.3-dicarbonsäureanhydrid (300 mg = 1.80 mmol) wurde nach Erreichen der Reaktionstemperatur (330°C) mit Hilfe

des Glasstabs H in den Reaktor B gebracht. Im H_2 -Strom (25 ml/min) sublimierte das Edukt in die Katalysatorzone. Das Produkt wurde in dem in flüssigem N_2 gekühlten U-Rohr U_2 aufgefangen.

Nach 14 Stunden wurde der Versuch beendet und das erhaltene kristalline Reaktionsprodukt analysiert.

^{13}C -NMR: Vergleich mit Literatur: Norbornan ²⁰²⁾

MS: m/e = 96 für Norbornan

Ausbeute: 168 mg (1.75 mmol) = 97%

Feste Substrate (unter vermindertem Druck)

An das zum Auffangen von Produkten dienende U-Rohr U_2 wurde über einen zwischengeschalteten Rückstoßkolben R eine Wasserstrahlpumpe W geschaltet. Bei einem H_2 -Fluß von 25 ml/min wurde ein verminderter Druck von 8 - 10 mm Hg-Säule erreicht.

Nach Erreichen der Reaktionstemperatur (180°C) wurde die im Aluminium-Boot F befindliche Substanz, z.B. Bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid (280 mg = 1.70 mmol) mit Hilfe des Glasstabs H in den Reaktor gebracht und das Wasserstrahlvakuum angelegt.

Nach 14 Stunden wurde der Versuch beendet und nach erfolgtem Druckausgleich (an E) das aufgefangene Produkt analysiert.

^{13}C -NMR: Vergleich mit Literatur: Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäureanhydrid ²⁰²⁾

MS: m/e = 166 für Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dicarbonsäureanhydrid

Ausbeute: 280 mg (1.68 mmol) = 98%.

7. Zusammenfassung

Von zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus funktionalisierten Verbindungen bekannten Verfahren gehören einige zu den Standard-Verfahren chemisch-präparativen Arbeitens, andere erweisen sich nur für wenige Spezialfälle als geeignet. Herstellung benötigter Reagenzien und Durchführung bekannter Verfahren sind meist aufwendig, Ausbeuten nur gering und oft nicht reproduzierbar.

Deshalb war das Ziel dieser Arbeit die Entwicklung eines einfachen katalytischen Verfahrens, um funktionelle Gruppen durch Wasserstoff zu ersetzen. Zur selektiven Spaltung von Kohlenstoff-Heteroatom- und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen ist ein Pd/SiO_2 -Katalysator (etwa 20% Pd) geeignet. Dieses in der Gasphase durchgeführte Verfahren kann in präparativem Maßstab durchgeführt werden und ist allgemein anwendbar zur

Deoxygenierung von Alkoholen und offenkettigen Ethern
Dehalogenierung organischer Halogenverbindungen
Desaminierung von Aminen
Desulfurierung von Thiolen
Decarbonylierung von Aldehyden
Decarboxylierung von offenkettigen Estern
Decarboxylierung und Decarbonylierung von Anhydriden.

Nicht, oder weniger geeignet ist das Verfahren zur

Deoxygenierung von Ketonen
Decarboxylierung von Lactonen
sowie der Spaltung von C-O, C-N und C-S-Bindungen in
O-, N- und S-haltigen Heterocyclen, z.B. Pyran,
Hexamethylenimin und Pentamethylensulfid

Herstellung, Handhabung und Aufbewahrung des Pd/SiO_2 -Katalysators sind einfach. Als einziges Reagenz wird Wasserstoff benötigt.

Da die Reaktionsprodukte in reiner Form erhalten werden, entfallen aufwendige Aufarbeitungs- und Reinigungsschritte.

Der katalytische ($\text{Pt/Re/Al}_2\text{O}_3$) Ersatz funktioneller Gruppen durch eine Methylgruppe ("Methanolyse") ist potentiell möglich, bleibt aber bei Verwendung natürlicher (CH_4 , CO_2 , CO) sowie funktionalisierter C_1 -Träger (CH_3OH , HCHO u.a.) bislang ohne präparative Bedeutung.

In Gegenwart eines $\text{Pt/Re/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators erfolgt die Umlagerung des "Pagodans" ($\text{C}_{20}\text{H}_{20}$) zu Dodecahedran ($\text{C}_{20}\text{H}_{20}$). Diese Reaktion ist bislang noch von der Bildung unerwünschter Nebenprodukte begleitet.

8. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) V. Prelog und R. Seiwerth, Chem. Ber. 74, 1644 (1941).
- 2) P.E. Eaton und J.W. Cole, Jr., J. Am. Chem. Soc. 86, 962 (1964).
- 3) N.S. Zefirov, A.S. Kozimin und A.V. Abramenzkov, Russ. Chem. Rev. 47, 163 (1978).
- 4) R. Keese, Nachr. Chem. Tech. Lab. 30, 844 (1982).
- 5) L.A. Paquette, R.J. Ternansky, D.W. Balogh und G. Kentgen, J. Am. Chem. Soc. 105, 5446 (1983).
- 6) T. Clark und M.A. McKervery, in "Comprehensive Organic Chemistry", (Ed. J.F. Stoddart), Vol. 1, S. 35, Pergamon Press, Oxford, 1979.
- 7) A.T. Nielson und W.J. Houlihan, Org. React. 16, 1 (1968).
- 8) J.P. Schaefer und J.J. Bloomfield, Org. React. 15, 1 (1967).
- 9) H. Henecka in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. VII, S. 560, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1952.
- 10) D.C. Wilson, Chem. Brit. 18, 720 (1982).
- 11) L. Ember, Chem. eng. News 19, 29 (1982).
- 12) P. Geneste, P. Amblard, M. Bonnet und P. Gaffin, J. Catal. 61, 115 (1980).
- 13) S.C. Warg und J.B. Huffin, Econ. Bot. 35, 369 (1981).

- 14) F. Asinger und H.H. Vogel in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. V/1a, S. 626, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1970.
- 15) F. Asinger und H.H. Vogel in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. V/1a, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1970.
J. Falbe in Methodicum Chemicum, (Ed : F. Korte), Bd. 4, S. 1, G. Thieme Verlag Stuttgart 1980.
- 16) W.F. Maier, P. Grubmüller, I. Thies, P. Stein, M.A. McKervey und P.v.R. Schleyer, Angew. Chem. 91, 1004 (1979).
- 17) J.G. Andrade, W.F. Maier, L. Zapf und P.v.R. Schleyer, Synthesis 1980, 802.
- 18) W.F. Maier, I. Thies und P.v.R. Schleyer, Z. Naturforsch. 37b, 392 (1982).
- 19) W.F. Maier, K. Bergmann, W. Bleicher und P.v.R. Schleyer, Tetrahedron Lett. 1981, 4227.
- 20) W.F. Maier, W. Roth, I. Thies und P.v.R. Schleyer, Chem. Ber. 115, 808 (1982).
- 21) K. Weissermel und H.-J. Arpe, "Industrielle Organische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim, 1976.
- 22) D.R. Stull, E.F. Westrum, Jr., und G.C. Sinke, "The Thermodynamics of Organic Compounds", Wiley Interscience, New York, N.Y., 1969.
- 23) J.L. Carter, J.A. Cusumano und J.H. Sinfelt, J. Catal. 20, 223 (1971).

- 24) G.S. Painter, P.J. Jennings und R.O. Jones, J. Phys. C (Solid State Phys.) 8, L 199 (1975).
- 25) R.A. van Santen, R. 101, 121 (1982).
- 26) P.G. Cartier und R.R. Rye, J. Catal. 32, 88 (1974).
- 27) C.L. Briant und J.J. Burton, Surf. Sci. 51, 345 (1975).
- 28) J.L. Carter, J.A. Cusumano und J.H. Sinfelt, J. Phys. Chem. 70, 2257 (1966).
- 29) J.-M. Dartigues, A. Chambellan und F.G. Gault, J. Am. Chem. Soc. 98, 856 (1976).
- 30) M. Boudart, A. Aldag, J.E. Benson, N.A. Dougharty und C.G. Harkins, J. Catal. 6, 92 (1966).
- 31) H.H. Lee, J. Catal. 63, 129 (1980).
- 32) J.J. Chen und E. Ruckenstein, J. Catal. 69, 254 (1981).
- 33) H. Pines, "The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversations", Academic Press, New York, 1981.
- 34) K. Tanabe, "Solid Acids and Basis", Academic Press, New York, 1970.
- 35) M.A. Vannice und R.L. Garten, J. Catal. 56, 236 (1979).
- 36) Y.A. Ryndin, R.F. Hicks und A.T. Bell, J. Catal. 70, 287 (1981).
- 37) S.J. Tauster und S.C. Fung, J. Catal. 55, 29 (1978).
- 38) R.K. Nandi, R. Pitchai, S.S. Wong, J.B. Cohen, R.L. Burwell, Jr., und J.B. Butt, J. Catal. 70, 298 (1981).

- 39) E.W. White und G.G. Johnson, "X-Ray Emission and Absorption Wavelength and Two-theta Tables", A.S.T.M. Data Series DS 37 A, 2nd edition (Philadelphia: American Society for Testing and Materials), 1972.
- 40) R.T. Baker und R.J. Waite, J. Catal. 37, 101 (1975).
- 41) E. Pitsch in Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Systemnr. 30, 8. Auflage, S. 298, Verlag Chemie, Berlin, 1942.
- 42) M. Freifelder, "Practical Catalytic Hydrogenation", Wiley-Interscience, New York, 1971.
- 43) S. Krishnamurthy und H.C. Brown, J. Org. Chem. 41, 3064 (1976).
- 44) R.O. Hutchins, D. Kandasamy, C.A. Maryanoff, D. Masilamani und B.E. Maryanoff, J. Org. Chem. 42, 82 (1977).
- 45) H. Közinger in "The Chemistry of the Hydroxyl Group", (Ed.: S. Patai), S. 641, Interscience Publishers, New York, 1971.
- 46) F. Asinger und H.H. Vogel in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. V/1a, S. 244, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1970.
- 47) F. Asinger und H.H. Vogel in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. V/1a, S. 251, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1970.
- 48) J.L. Fry, M. Orfanopoulos, M.G. Adlington, W.R. Dittmann, Jr., und S.B. Silverman, J. Org. Chem. 43, 374 (1978).
- 49) O. Bayer in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 7/2b, S. 1894, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1976.

- 50) G. Maier, *Angew. Chem. Int. Edn.* 17, 520 (1978).
- 51) H. Suhr und G. Kruppa, *Ann. Chem.* 744, 1 (1971).
- 52) H. Meerwein in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, 4. Auflage, Bd. 6/3, S. 141, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1965.
- 53) W.H. Hartung und R. Simonoff, *Org. React.* 7, 269 (1953).
- 54) D. Kaufman und W. Reeve, *Org. Synth.* 26, S. 83 (1946).
- 55) A.R. Pinder, *Synthesis* 1980, 425.
- 56) N.G. Gaylord, "Reduction with Complex Metal Hydrides", Interscience Publishers, New York, 1956.
- 57) G. Stork, M. Nussim und B. August, *Tetrahedron Supplement* 8, 105 (1966).
- 58) C.A. Grob, W. Simon und W.D. Treffert, *Helv. Chim. Acta* 55, 2439 (1972).
- 59) J. Bornstein und M.R. Borden, *Chem. Ind.* 1958, 441.
- 60) E.T. McBee, O.R. Pierce, H.W. Kilbourne und J.A. Barone, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 4090 (1953).
- 61) L. Denivelle, R. Fort und J. Farre, *Compt. rend.*, 1953, 237.
- 62) R.L. Dannley und R.G. Taborsky, *J. Org. Chem.* 22, 77 (1957).
- 63) E.J.P. Fear, J. Thrower und J. Veitch, *J. Appl. Chem.* 5, 589 (1955).

- 64) A. Nickon und A.S. Hill, J. Am. Chem. Soc. 86, 1152 (1964).
- 65) A. Roe und J.R. Graham, J. Am. Chem. Soc. 74, 6297 (1952).
- 66) A.C. Cope und E.R. Trumbull, Org. React. 11, 317 (1960).
- 67) W. Kraus in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 5/1b, S. 219, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1972.
- 68) H.C. Brown, Y.M. Choi und S. Narasimhan, Synthesis 1981, 605.
- 69) T. Neilson, H.C.S. Wood und A.G. Wylie, J. Chem. Soc. 1962, 371.
- 70) D. Balcom und A. Furst, J. Am. Chem. Soc. 75, 4334 (1953).
- 71) H.C. Brown, S. Narasimhan und Y.M. Choi, Synthesis 1981, 441.
- 72) R. Criegee und A. Rimmelin, Chem. Ber. 90, 414 (1957).
- 73) I. Degani und R. Fochi, J. Chem. Soc., Perkin I, 1978, 1133.
- 74) T. Mukaiyama, Bull. Chem. Soc. Japan 44, 2285 (1971).
- 75) A.C. Cope und J.E. Engelhart, J. Org. Chem. 34, 3199 (1969).
- 76) J.A. Marshall und D.E. Seitz, Synth. Commun. 4, 395 (1974).
- 77) F. Sendheimer und H. Wolfe, Can. J. Chem. 37, 1870 (1959).

- 78) J. Devanneaux und J. Maurin, J. Catal. 69, 202 (1981).
- 79) L. Zervas und D.M. Theodoropoulos, J. Am. Chem. Soc. 78, 1359 (1956).
- 80) R. Mozingo, S.A. Harris, D.E. Wolf, C.E. Hoffhine, Jr., N.R. Easton und K. Folkers, J. Am. Chem. Soc. 67, 2092 (1945).
- 81) F.H. Seubold, Jr., J. Am. Chem. Soc. 76, 3732 (1954).
- 82) J. Tsuji und K. Ohno, Tetrahedron Lett. 1965, 3969.
- 83) R.H. Prince und K.A. Raspin, Chem. Comm. 1966, 156.
- 84) J.O. Hawthorne und M.H. Wilt, J. Org. Chem. 25, 2215 (1960).
- 85) J. Tsuji und K. Ohno, J. Am. Chem. Soc. 90, 94 (1968).
- 86) E. Mosettig und R. Mozingo, Org. React. 4, 362 (1948).
- 87) G.W. Brown, Org. React. 6, 469 (1951).
- 88) H.C. Brown und Y.M. Choi, Synthesis 1981, 439.
- 89) D. Liotta, U. Sunay, H. Santiesteban und W. Markiewicz, J. Org. Chem. 46, 2605 (1981).
- 90) D.H.R. Barton, Y.L. Chow, A. Cox und G.W. Kirby, J. Chem. Soc. 1965, 3571.
- 91) J.S. Matthews, D.C. Ketter und R.F. Hall, J. Org. Chem. 35, 1694 (1970).
- 92) P.E. Eaton, Y.S. Or und S.J. Branca, J. Am. Chem. Soc. 103, 2134 (1981).

- 93) C. Rüchardt, Fortschr. Chem. Forsch. 6, 251 (1966).
- 94) M. Hanack und W. Kraus in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 5/1b, S. 105, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1972.
- 95) J.T. Edward und J.M. Ferland, Chem. Ind. (London), 1964, 975.
- 96) R. Richter, Helv. Chim. Acta, 33, 20 (1950).
- 97) M. Luyten und R. Keese, Angew. Chem. 96, 358 (1984).
- 98) M. Tokuda, L.L. Miller, A. Szabo und H. Suhr, J. Org. Chem. 44, 4504 (1979).
- 99) B. Wojcik und H. Adkins, J. Am. Chem. Soc. 55, 4939 (1933).
- 100) R. McCrindle, K.H. Overton und R.A. Raphael, J. Chem. Soc. 1962, 4798.
- 101) W. Theilacker und H. Kalenda, Ann., 584,87 (1953).
- 102) W.v.E. Doering und M. Finkelstein, J. Org. Chem. 23, 141 (1958).
- 103) C.A. Grob, M. Ohta und A. Weiss, Angew. Chemie 70, 343 (1958).
- 104) R. Criegee in "Oxidation in Organic Chemistry", (Ed.: K.B. Wiberg), S. 296, Academic Press, New York, 1965.
- 105) G.L. Grunewald und D.P. Davies, J. Org. Chem. 43, 3074 (1978).
- 106) A. Szabo, Dissertation, Tübingen (1975).

- 107) P. Grubmüller, W.F. Maier, P.v.R. Schleyer, A.A. McKervey und J.J. Rooney, Chem. Ber. 113, 1989 (1980).
- 108) D.C. Grenoble, J. Catal. 51, 203,212 (1978).
- 109) J.-D. Morrison und H.S. Mosher, "Asymmetric Organic Reactions", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1971.
- 110) Beilstein 6 I, S. 258.
- 111) E. Asmus in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 3/2, S. 425, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1955.
- 112) E.E. Royals, "Advanced Organic Chemistry", Prentice-Hall, New Jersey, 1954.
- 113) G.B. Fisher, T.E. Madey, B.J. Wacławski und J.T. Yates, Proc. Int. Vac. Congr., 7th, 1977 Vol. II, S. 1071 (1977).
- 114) G.W. Rubloff und J.E. Demuth, J. Vac. Sci. Technol. 14, 419 (1977).
- 115) M. Bowker und R.J. Madix, Surf. Sci. (in Druck).
- 116) H. Luth, G.W. Rubloff und W. Grobman, Surf. Sci. 63, 325 (1977).
- 117) I. Wachs und R.J. Madix, J. Catal. 53, 208 (1978).
- 118) I. Wachs und R.J. Madix, Appl. Surf. Sci. 1, 303 (1978).
- 119) K.J. Klabunde, J.Y.F. Low und H.F. Efinger, J. Am. Chem. Soc. 96, 1984 (1974).
- 120) R.H. Newton und B.F. Dodge, J. Am. Chem. Soc. 55, 4747 (1933).

- 121) R. Durand, P. Geneste, C. Moreau und J.-L. Pirat, J. Catal., in Druck.
- 122) H.W. Thompson, "Tables Of Wavenumbers For The Calibration Of Infra-Red Spectrometers", Butterworths, London, 1961.
- 123) W. Roth und P.v.R. Schleyer, Z. Naturforsch. 38b, 1697 (1983).
- 124) H.E. Ungnade und E.T. McBee, Chem. Rev. 58, 249 (1958).
- 125) G.W. Griffin und A.K. Price, J. Org. Chem. 29, 3192 (1964).
- 126) L. Cassar, P.E. Eaton und J. Halpern, J. Am. Chem. Soc. 92, 3515 (1970).
- 127) P. Andréu, M. Heunisch, E. Schmitz und H. Noller, Z. Naturforsch. 19b, 649 (1964).
- 128) M.P. McDaniel, J. Phys. Chem. 85, 532,537 (1981).
- 129) G. Jander, E. Blasius, "Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie", 10. Auflage, S. 149, 319, S. Hirzel-Verlag, Stuttgart, 1973.
- 130) K.Jacobi, E.S. Jensen, T.N. Rhodin und R.P. Merrill, Surf. Sci. 108, 397 (1981).
- 131) G.B. Fisher, Chem. Phys. Lett. 79, 452 (1981).
- 132) K. Kishi und S. Ikeda, Surf. Sci. 107, 405 (1981).
- 133) J.B. Peri, J. Phys. Chem. 70, 2937 (1966).
- 134) H. Pines und C.N. Pillai, J. Am. Chem. Soc. 83, 3270 (1961).

- 135) W.F. Maier, Chem. eng. News 5, 24 (1983).
- 136) J.F.W. McOmie, Adv. Org. Chem. 3, 266 (1963).
- 137) F. Ruette und E.V. Ludeña, J. Catal. 67, 266 (1981).
- 138) M. Zdražil und J. Sedláček, Collect. Czech. Chem. Commun. 42, 3133 (1977).
- 139) G.H. Singhal, R.L. Espino und J.E. Sobel, J. Catal. 67, 446 (1981).
- 140) H. Gissy, R. Bartsch und C. Tanielian, J. Catal. 65, 158 (1980).
- 141) R. Ramachandran und F.E. Massoth, J. Catal. 67, 248 (1981).
- 142) J. Sakurai und J. Tanabe, J. Pharm. Soc. Jpn. 64, 25 (1944).
- 143) S. Affrosman und S.J. Thompson, J. Chem. Soc. 1962, 2024.
- 144) J.A. Peters und H. v. Bekkum, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 90, 1323 (1971).
- 145) E.N. Marvell und J. Tashiro, J. Org. Chem. 30, 3991 (1965).
- 146) A.B. McEwen, M.J. Guttieri, W.F. Maier, R.M. Laine und Y. Shvo, J. Org. Chem. 48, 4438 (1983).
- 147) E. Pietsch in Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Systemnr. 30, 8. Auflage, S. 273, Verlag Chemie, Berlin 1932.
- 148) D.C. Grenoble, M.M. Estadt und D.F. Ollies, J. Catal. 67, 90 (1981).
- 149) J.F. Hemidy und F.G. Gault, Bull. Soc. Chim. France 1965, 1710.

- 150) A. Deluzarche, J. Cressely und R. Kiefer, J. Chem. Research (S), 1979, 136.
- 151) R.P. Young und N. Sheppard, J. Catal. 20, 340 (1971).
- 152) T.T. Tidwell, Tetrahedron 34, 1855 (1978).
- 153) H. Wollweber in Methodicum Chemicum (Hrsg. F. Korte), Bd. 4, S. 75, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1980.
- 154) E. Grovenstein, Jr., D.V. Rao und J.W. Taylor, J. Am. Chem. Soc. 83, 1705 (1961).
- 155) J.A. Berson, R.G. Wall und H.D. Perlmutter, J. Am. Chem. Soc. 88, 187 (1966).
- 156) C.A. Grob, M. Otha und A. Weiss, Helv. Chim. Acta 41, 1191 (1958).
D. Spitzner, Angew. Chem. 94, 639 (1982).
- 157) R. Brockhaus; Ger. Offen. 2.201.429; CA. 91, 592 q.
- 158) F. Fischer und H. Tropsch, Ber. dtsch. Chem. Ges. 59, 830 (1926).
J. Haggin, Chem. eng. News 26, 22 (1981).
- 159) K. Winnacker und E. Weingärtner, "Chemische Technologie", S. 776, C. Hansen-Verlag, München, 1952.
- 160) F.F. Seelig, Z. Naturforsch. 31b, 336 (1976).
- 161) C. Schuster, Fortschr. Chem. Forsch. 2, 311 (1951).
- 162) W. Reppe, Ann. Chem. 582, 1 (1953).
- 163) H. Koch, Brennstoffchemie 36, 321 (1955).

- 164) J. Falbe (Ed.), New Synthesis with Carbon Monoxide, Springer Verlag, New York, 1980.
- 165) S. Inoue, ChemTech. 6, 588 (1976).
- 166) T. Tsuda, Y. Chujo und T. Saegusa, Chem. Commun. 1976, 415.
R.J. DePasquale, Chem. Commun. 1973, 157.
- 167) Y.B. Kagan, A.Y. Rozovskii, G.I. Lin, E.V. Slivinskii, S.M. Loktev, L.G. Liberov und A.N. Bashkirov, Kinetika I Kataliz, 16, 809 (1975).
- 168) E. Ramaroson, R. Kieffer und A. Kiennemann, Chem. Commun. 1982, 645.
- 169) M. Eusuf, A.M. Khan und R.Hasan, J. Sci. Ind. Res. 10, 135 (1975); CA 83, 205706 v.
- 170) J. Haggin, Chem. eng. News.23, 39 (1981).
- 171) P. Baumann, Angew. Chem. 10 B, 157 (1948).
- 172) G.A. Olah, J.R. DeMember und J. Shen, J. Am. Chem. Soc. 95, 4952 (1973).
- 173) R.G. Bergman, Science, 223, 902 (1984).
R.A. Perlana und R.G. Bergmann, Organometallics, 3, 508 (1984).
H. Felin, T. Fillebeen-Khan, Y. Gault, R. Homes-Smith und J.Zakrzewski, Tetrahedron Lett. 25, 1279 (1984).
N. Kitajima und J. Schwarz, J. Am. Chem. Soc. 106, 2220 (1984).
C.M. Fenwick und T.J. Marks, ibid, 106, 2214 (1984).
- 174) I. Löffler, Dissertation, in Vorbereitung, Universität Erlangen-Nürnberg.
I. Löffler, W.F. Maier, J.G. Andrade, I. Thies und P.v.R. Schleyer, Chem. Commun., in Druck.

- 175) H. Niizuma, T. Mori, A. Miyamoto, T. Hattori, H. Imai und Y. Murakami, Chem. Commun. 1982, 562.
- 176) C.K. Roffer-DePorter, Chem. Rev. 81, 447 (1981).
- 177) G. Blyholder, D. Shihabi, W.V. Wyatt und R. Bartlett, J. Catal. 43, 122 (1976).
- 178) H. Olivé und S. Olivé, Angew. Chem. Int. Ed. 15, 136 (1976).
- 179) A. Delazurche, R. Kieffer und A. Muth, Tetrahedron Lett. 1977, 33 57.
- 180) A. Ozak, "Isotpic Studies of Heterogenous Catalysis", S. 56, Academic Press, New York, 1977.
- 181) G.A. Ozin, S.A. Michell und J. Garcia-Prieto, Angew. Chem. 94, 383 (1982).
- 182) H.H. Storch, H. Columbic und R.B. Anderson, "The Fischer-Tropsch and related Syntheses", Wiley, New York, 1951.
- 183) C. Masters, Adv. Organomet. Chem. 17, 61 (1971).
- 184) A. Delazurche, J.P. Hindermann, R. Kieffer, A. Muth, M. Papadopoulos und C. Tanielian, Tetrahedron Lett. 1977, 797.
- 185) B. Kirste und H. Kurreck, J. Am. Chem. Soc. 102, 6181 (1981).
- 186) K. Tanaka, I. Yaegashi und K. Aomura, Chem. Commun. 1982, 938.
- 187) H.E. Klusdahl, U.S. Patent 3,415.737 (1968); CA 70, 69954 b.

- 188) R.B. Woodward, T. Funkunage und R.C. Kelly, J. Am. Chem. Soc. 86, 3162 (1964).
- 189) P.E. Eaton und R.H. Mueller, J. Am. Chem. Soc. 94, 1014 (1972).
P.E. Eaton, R.H. Mueller, G.R. Carlson, D.A. Cullison, G.F. Cooper, T.-C. Chou und E.-P. Krebs, J. Am. Chem. Soc. 99, 2751 (1977).
- 190) L.A. Paquette, R.A. Snow, J.L. Muthard und T. Cynkowski, J. Am. Chem. Soc. 100, 1600 (1978).
- 191) L.A. Paquette in Organic Chemistry, Today and Tomorrow, (Eds.: B.M. Trost und C.R. Hutchinson), S. 335, Pergamon Press, Oxford, 1981.
- 192) J.L. Fry und P.v.R. Schleyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
N.J. Jones, W.D. Deadman und E. LeGoff, Tetrahedron Lett. 1973, 2087.
- 193) N.L. Allinger, M.T. Tribble, M.A. Miller und D.H. Wertz, J. Am. Chem. Soc. 93, 1637 (1971).
E.M. Engler, J.D. Andose und P.v.R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 95, 8005 (1973).
N.L. Allinger, J. Am. Chem. Soc. 99, 8127 (1977).
- 194) P. Grubmüller, Dissertation, Erlangen-Nürnberg, 1979.
- 195) C. Brosz, J. Vieth und P.v.R. Schleyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 196) W.-D. Fessner, H. Prinsbach und G. Rihs, Tetrahedron Lett. 1983, 5857.
- 197) W.-D. Fessner, Dissertation in Vorbereitung, Freiburg.

- 198) L.A. Paquette, A.R. Browne, C.W. Doecke und R.V. Williams,
J. Am. Chem. Soc. 105, 4113 (1983).

- 199) G.G. Christoph, P. Engel, R. Usha, D.W. Balogh und
L.A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. 104, 784 (1982).

- 200) P.v.R. Schleyer und R.D. Nicholas, Tetrahedron Lett. 1961,
305.

- 201) J.H. Sinfelt, Bimetallic Catalysts, An Exxon Monograph,
J. Wiley & Sons, New York, 1983.

- 202) P.D. Pretsch, P.D. Clerc, J. Seibl und W. Simon, Struktur-
aufklärung organischer Verbindungen, Springer Verlag,
New York, 1981.

Lebenslauf

Name: Wolfgang Roth

Geboren: 5.2.1952

Verheiratet: seit 3.12.1982 mit Cordula Roth, geb. Bröse

Eltern: Walter Roth und Edith Roth, geb. Knoll

Schulbildung: 1958/59 bis 1963: Volksschule in Erlangen
1963/64 bis 1972/73: Marie-Therese-Gymnasium
in Erlangen
Reifezeugnis dieser Schule
vom 8. Juni 1973

Bundeswehr: 1973 bis 1974 Grundwehrdienst in München

Studium: WS 1974/75 Beginn des Chemiestudiums an der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-
Nürnberg
Diplomchemiker-Vorprüfung: 27.9.1977
Diplomchemiker-Hauptprüfung: April 1980
Diplomarbeit: Juni 1980 bis Mai 1981
bei Prof. Dr. P.v.R. Schleyer
Dissertation: seit Mai 1981 bei
Prof. Dr. P.v.R. Schleyer

